

**Zum Mechanismus der photochemischen Inversion
und α -Spaltung von Sulfoxiden**

Hans Jürgen Braun

1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ZUM MECHANISMUS DER PHOTOCHEMISCHEN INVERSION
UND α -SPALTUNG VON SULFOXIDEN

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München



vorgelegt von
Hans Jürgen Braun
aus Ottobeuren/Allg.

1976



1. Berichterstatter: Prof. Dr. K. Gollnick

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper

Tag der mündlichen Prüfung: 17. 2. 1977

Satz und Druck: Steinbauer & Rau, 8000 München 2.

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1971 bis Dezember 1975 am Institut für Organische Chemie der Universität München unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Gollnick durchgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. K. Gollnick, danke ich herzlich für die Einführung in das Arbeitsgebiet, für das stetige Interesse am Fortgang der Arbeit sowie für die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. G. Schomburg sowie Herrn H. Husmann und Herrn G. Kötter, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim/Ruhr für die große Hilfe bei der Bewältigung der gaschromatographischen Probleme.

Herrn H. Huber und seinen Mitarbeitern danke ich für die Berücksichtigung der vielen Sonderwünsche bei den physikalischen Messungen.

Inhalt

	Seite
1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Die Photolyse von Methyl-p-tolylsulfoxid	4
2.1 Zur Darstellung und Kenntnis von R-Methyl-p-tolylsulfoxid	4
2.1.1 Die Trennungsenergien der Bindungen in Sulfoxiden	4
2.1.2 Die Inversionsbarriere der pyramidalen Inversion	5
2.1.3 Massenspektrum von Methyl-p-tolylsulfoxid	6
2.1.4 UV-Spektrum von Methyl-p-tolylsulfoxid	8
2.1.5 Energieinhalt der angeregten Zustände	11
2.2 Direkte Belichtung von R-Methyl-p-tolylsulfoxid	13
2.2.1 $\lambda_{\text{ex.}} = 300 \text{ nm}$	14
2.2.2 Zum Mechanismus der Inversion bei 300 nm	16
2.2.3 $\lambda_{\text{ex.}} = 254 \text{ nm}$	22
Präparative Ansätze	27
Belichtung von Methyl-p-tolylsulfoxid in Gegenwart von ACE	28
2.2.4 Zum Mechanismus der Inversion und der α -Spaltung bei 254 nm	30
2.2.5 Reaktionen der durch α -Spaltung gebildeten Radikale außerhalb des Primärkäfigs	41
2.2.6 Weitere Reaktionsmöglichkeit der angeregten Sulfinylgruppe	45
2.3 Sensibilisierte Photolyse von Methyl-p-tolylsulfoxid	48
2.3.1 Auswahl der Sensibilisatoren	49
2.3.2 Benzolsensibilisierte Photolyse	50
2.3.2.1 Produktanalyse und Quantenausbeuten	51
2.3.2.2 Reaktionen der Radikale in Benzol	53
2.3.2.3 Lösversuche mit 1.3-Pentadien	54
2.3.2.4 Mechanismus und Kinetik der benzol-sensibilisierten Photolyse	56
2.3.2.5 Fluoreszenzlöschung von Benzol durch Methyl-p-tolylsulfoxid	63
2.3.3 Andere Singulettensensibilisatoren	65
2.3.3.1 Versuchsbedingungen und Ergebnisse	65
2.3.3.2 Mechanismus und Kinetik der sensibilisierten Inversion von R-Methyl-p-tolylsulfoxid	66

	Seite
Löschung der Sensibilisatorfluoreszenz durch Methyl-p-tolylsulfoxid	69
2.3.3.3 Bestimmung der Singulettenergie von Methyl-p-tolylsulfoxid	76
2.3.4 Benzophenon und Aceton	78
3 Photolyse von 2.5-Dimethyltetrahydrothiophen-1-oxid (DMTSO) ($\lambda_{\text{ex.}} = 254 \text{ nm}$)	80
3.1 Zur Darstellung von DMTSO	81
3.2 Direkte Belichtung von DMTSO	85
3.3 Sensibilisierte Photolyse von DMTSO	90
4 Zusammenfassung	93
5 Experimenteller Teil	95
5.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen	95
5.1.1 R-Methyl-p-tolylsulfoxid	95
5.1.2 DMTSO	97
5.2 Arbeitsmethoden bei den Belichtungen	100
5.2.1 Vorbereitung der Proben	101
5.2.2 Durchführung der Belichtungen	102
5.2.3 Aufarbeitung der belichteten Proben	102
5.3 Aktinometrie	116
5.4 Gaschromatographische Arbeitstechnik	119
5.4.1 Herstellung einer gepackten Glassäule	119
5.4.2 Einbau und Betrieb einer Glaskapillarsäule	121
5.4.3 Mischidentifizierung und Nachweisgrenzen	122
5.4.4 Präparative Gaschromatographie	123
5.5 Physikalische Messungen	124
Literaturverzeichnis	125

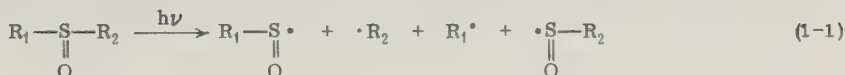
1 Einleitung und Problemstellung

Die thermische Chemie von Sulfoxiden war in neuerer Zeit der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Dimethylsulfoxid wurde einerseits auf seine Verwendbarkeit als Lösungsmittel in den verschiedensten chemischen Reaktionen, vor allem auch in technischen Prozessen, untersucht, andererseits schien die Tatsache, daß die Sulfinylgruppe unter normalen Temperaturbedingungen konfigurationsstabil ist, zu Untersuchungen über deren stereochemisches Verhalten anzuregen (1).

Die Inversion der Sulfinylgruppe kann thermisch (2), katalytisch (3,4) und photochemisch (1,5-9,18) erfolgen. Neben der photochemischen Inversion wurden auch Photoreaktionen der Sulfoxide beschrieben, bei denen sich die Ausgangsverbindung zu neuen Produkten umsetzt. Diese lassen sich unter zwei Reaktionstypen einordnen.

1. Die Spaltung der Schwefel-Kohlenstoffbindung

Diese Photodissoziation, die aus der Carbonylphotochemie unter dem Namen Norrish-Typ-1-Reaktion bekannt ist, wird im Folgenden α -Spaltung genannt.

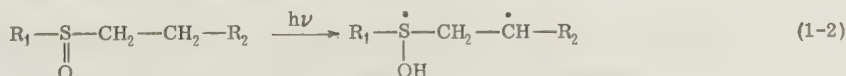


Die gebildeten radikalischen Zwischenprodukte reagieren unter Wasserstoffabstraktion vom Lösungsmittel zu stabilen Produkten ab.

Die Reaktionsprodukte der Photolyse von Dialkylsulfoxiden wurden von GOLLNICK und STRACKE (10-13) und von SHELTON und DAVIS (14) auf der Basis dieses Primärprozesses erklärt.

2. Die β -Wasserstoffabstraktion mit anschließender α -Spaltung

Sind in einem Sulfoxid in β -Stellung zur Sulfinylgruppe Wasserstoffatome vorhanden, so scheint sowohl thermisch als auch photochemisch die β -H-Abstraktion durch die Sulfinylgruppe eine bevorzugte Reaktion zu sein.



Die Inversion der Sulfinylgruppe wurde daher an den folgenden zwei Systemen untersucht:

1. R-Methyl-p-tolylsulfoxid

Die photochemische Racemisierung dieser Verbindung wurde zwar von HAMMOND und Mitarb. beschrieben (10-12), jedoch wurde weder der Mechanismus der Inversion geklärt noch wurden außer dem Methyl-p-tolylsulfid irgendwelche Reaktionsprodukte beschrieben. Es wurde nur festgestellt, daß das Sulfoxid bei Bestrahlung verschwindet. Schließlich konnte nicht eindeutig geklärt werden, von welchem Anregungszustand aus das Sulfoxid zerfällt.

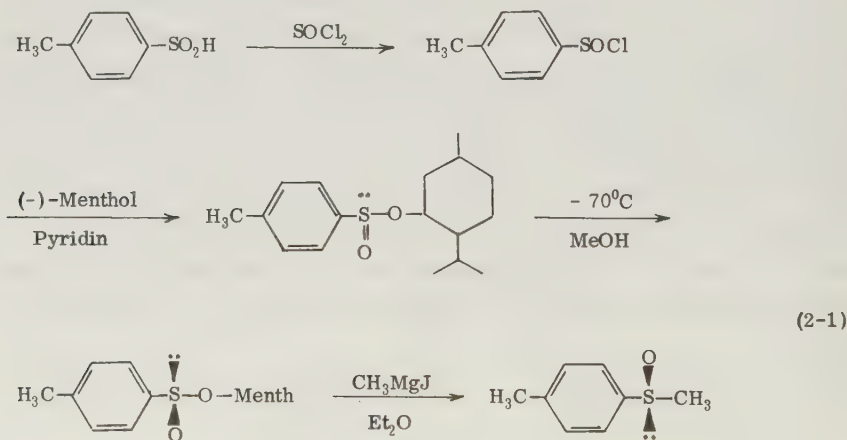
2. 2,5-Dimethyltetrahydrothiophen-1-oxid (DMTSO)

Diese Verbindung, die als einzigen Chromophor die Sulfinylgruppe enthält, sollte hervorragend zur Aufklärung des stereochemischen Reaktionsablaufs geeignet sein. Wie in Kap. 3 ausführlich dargelegt wird, sind von der Ringverbindung mit cis-ständigen Methylgruppen zwei diastereomere Sulfoxide denkbar (Sauerstoff syn bzw. anti zu den Methylgruppen), während von der Ringverbindung mit trans-ständigen Methylgruppen zwei zueinander enantiomere Sulfoxide denkbar sind. Durch ausschließliche syn-anti-Umlagerung der Sulfinylgruppe bzw. durch cis-trans-Isomerisierung an den α -C-Atomen sollten sich die Mechanismen der pyramidalen Inversion bzw. der α -Spaltung mit anschließender intramolekularer Rekombination voneinander unterscheiden lassen.

2 Die Photolyse von R-Methyl-p-tolylsulfoxid

2.1 Zur Darstellung und Kenntnis von R-Methyl-p-tolylsulfoxid

Die Darstellung von R-Methyl-p-tolylsulfoxid erfolgte nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren (19). Der Schlüsselschritt der asymmetrischen Synthese ist die Trennung des (-)-Menthylesters der p-Toluolsulfinsäure in die Diastereomeren (29,74). Dabei ist der diastereomere Ester mit der S-Konfiguration am Schwefel in Methanol schwerer löslich (75). Die Umsetzung dieses Esters mit Methylmagnesiumjodid führt zum gewünschten Sulfoxid, das am Schwefel die R-Konfiguration aufweist. Dieses bemerkenswerte stereochemische Verhalten bei der Grignardreaktion wurde inzwischen durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt (20).



2.1.1 Die Trennungsenergien der Bindungen in Sulfoxiden

Schwefel-Sauerstoff-Bindung

Die Dissoziationsenergie dieser Bindung ist gleich der Reaktionsenthalpie folgender Reaktion



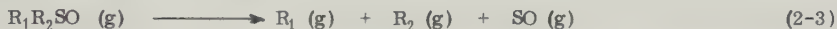
Sie kann abgeschätzt werden, wenn die Bildungsenthalpien sämtlicher Produkte bekannt sind. Von MACKLE und O'HARE (21) wurde für verschiedene aliphatische und aroma-

tische Substituenten ein Wert um 90 kcal/Mol gefunden.

$$D(S-O) = 90 \text{ kcal/Mol}$$

Schwefel-Kohlenstoff-Bindung

Die Dissoziationsenergie dieser Bindungen wurde in (21) als mittlere Bindungsenergie aus folgendem Prozeß berechnet:



$$\Delta H = 2 D(C-S)$$

Für $R_1 = R_2 = \text{Methyl}$ ergaben sich 52 kcal/Mol, während für $R_1 = R_2 = \text{Phenyl}$ 57 kcal/Mol berechnet wurden. Diese Werte sagen natürlich nichts über die zur Trennung einer Bindung aufzubringende Energie aus. Diese wurden jedoch inzwischen an Dialkylsulfoxiden aus massenspektrometrischen Untersuchungen erschlossen (22). Die Dissoziationsenergie der C-S-Bindung in Dialkylsulfoxiden beträgt demnach 66 ± 7 kcal/Mol.

Die C-S-Bindung ist erwartungsgemäß die schwächste Bindung im Molekül. Da der erste angeregte Singulettzustand, der durch Absorption von 300 nm-Strahlung erreicht wird, einen Energieinhalt von $E_S = 95$ kcal/Mol hat (vgl. Kap. 2.1.5 und 2.3.3.4) kann erwartet werden, daß die photochemische Spaltung beider C-S-Bindungen im Methyl-p-tolylsulfoxid auftritt. Auch die Spaltung der S-O-Bindung sollte noch energetisch möglich sein.

2.1.2 Die Inversionsbarriere der pyramidalen Inversion

Die thermische Racemisierung von R-Methyl-p-tolylsulfoxid wurde von MISLOW und Mitarb. untersucht (23). Der Spaltungs-Rekombinationsmechanismus der Inversion (Gl. 1-5) wurde durch folgende Argumente ausgeschlossen:

1. Die Aktivierungsenergie der Inversion liegt mit 38 kcal/Mol deutlich unter der Dissoziationsenergie der C-S-Bindungen.
2. Die Aktivierungsentropie ist im Gegensatz zu Benzylsulfoxiden, bei denen die Inversion über eine α -Spaltung und anschließende Rekombination verlaufen soll, negativ.
3. Reaktionsprodukte, die aus den Primärradikalen der α -Spaltung stammen könnten, wurden nicht entdeckt.

Für photochemische Reaktionen sind diese Argumente mit Ausnahme des letzten nicht tauglich, da das Molekül durch die elektronische Anregung mit $\lambda_{\text{ex.}} \leq 300 \text{ nm}$ (Endabsorption des Sulfoxids) viel mehr Energie erhält als 38 kcal/Mol. (300 nm entsprechen einem Energiebetrag von 95 kcal/Mol)

Die Existenz einer Inversionsbarriere im elektronischen Grundzustand bedeutet nicht, daß eine solche auch im elektronisch angeregten Zustand vorhanden ist. Die Konsequenzen des Vorhandenseins bzw. des Fehlens einer Inversionsbarriere im elektronisch angeregten Zustand werden in Kap. 2.2.2 diskutiert.

2.1.3 Massenspektrum von Methyl-p-tolylsulfoxid

Das Massenspektrum von Methyl-p-tolylsulfoxid wurde bisher nicht in der Literatur beschrieben und deshalb von uns mit einer Elektronenanregungsenergie von 70 eV gemessen.

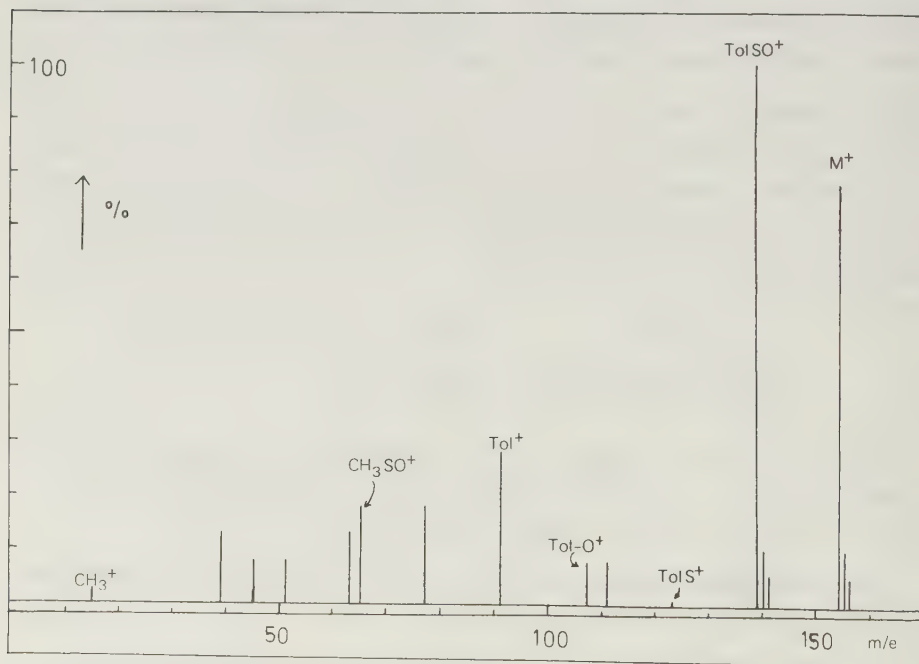
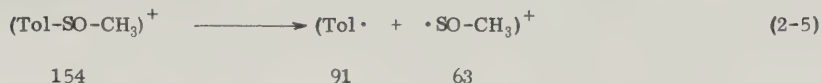
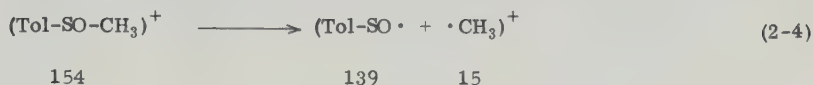


Abb. 2-1 Massenspektrum von Methyl-p-tolylsulfoxid
Elektronenanregungsenergie 70 eV

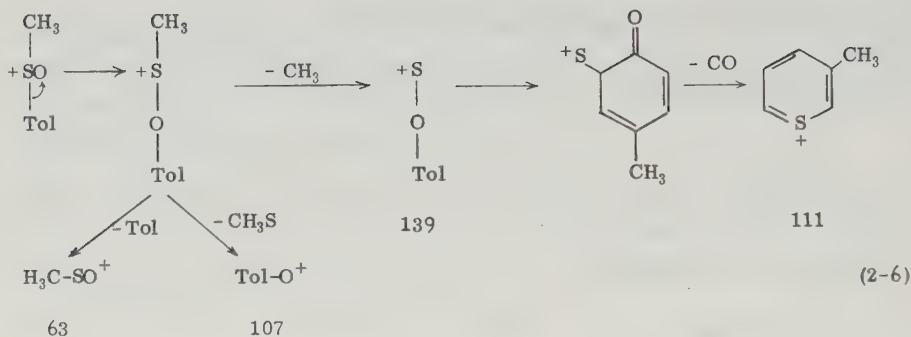
Folgende Zerfälle sind die Hauptreaktionen des Sulfoxids:



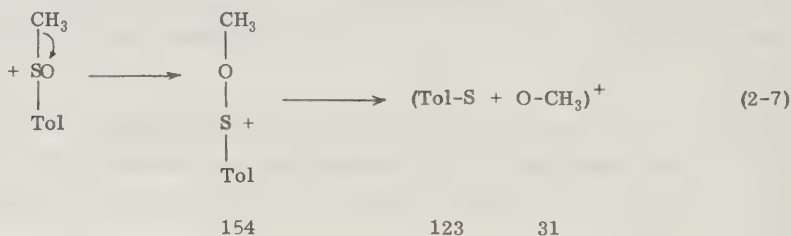
Wie das Massenspektrum zeigt, sind alle vier Bruchstücke vorhanden. Spaltungen von Molekülionen im Massenspektrometer können durch das Auftreten von metastabilen Peaks erkannt werden. Bei einem Zerfall $m_1 \rightarrow m_2$ wird der metastabile Peak bei $m/e = m_2^2/m_1$ gefunden. Im Massenspektrum von Methyl-p-tolylsulfoxid treten metastabile Peaks bei $m/e = 125$ und 53.7 auf, die auf die obengenannten Zerfälle schließen lassen.

Hier zeigt sich eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit den später zu beschreibenden Photodissoziationen des Sulfoxids. Sowohl unter Elektronenbeschuß als auch unter Bestrahlung zerfällt das Sulfoxid vorwiegend an den C-S-Bindungen, die die schwächsten des Moleküls sind.

Eine weitere Übereinstimmung ist die Abspaltung des p-Kresylrestes aus einem aktivierten Sulfoxid. Es wird zu klären sein, ob der folgende Mechanismus des Zerfalls des Molekülions im Massenspektrometer, wie er in der Literatur für Methylphenylsulfoxid beschrieben wurde (24), auch auf das elektronisch angeregte Sulfoxid übertragbar ist.



Vor dem eigentlichen Zerfall des Molekülions wird eine Wanderung des Tolyrestes vom Schwefel zum Sauerstoff postuliert. Demgegenüber spielt die Wanderung des Methylrestes vermutlich keine große Rolle, da die Bruchstücke des entsprechenden Sulfensäureesterkations nur in untergeordnetem Maße entstehen.



Auch dieses Verhalten hat eine Parallele in der Photochemie des Sulfoxids. Dort wird Methanol unter keinen Bedingungen gefunden.

2.1.4 UV-Spektrum von Methyl-p-tolylsulfoxid

Die Absorption von Methyl-p-tolylsulfoxid beginnt im nahen UV bei etwa 300 nm. In Cyclohexan wird ein Maximum um 250 nm beobachtet. In polaren Lösungsmitteln wird diese Bande unter Intensitätszunahme hypsochrom verschoben. Dadurch kommt bei 270 nm eine Schulter bzw. ein Maximum zum Vorschein, deren Lage durch die Lösungsmittelpolarität nicht beeinflusst wird. Eine dritte Bande um 218 nm wird schwach bathochrom verschoben. Folgende Tabelle 2-1 zeigt die Lage und Intensität der Maxima und Schultern.

Tabelle 2-1 UV-Spektrum von Methyl-p-tolylsulfoxid

Lösungsmittel	Wellenlänge nm	Wellenzahl 10^3 cm^{-1}	Molextinktion $l / \text{Mol} \cdot \text{cm}$
Cyclohexan	249	40.2	4900 (Max.)
	216	46.2	9700 (Max.)
Acetonitril	274	36.5	620 (Sch.)
	267	37.5	1340 (Sch.)
	243	41.1	5620 (Max.)
	218	46.0	9480 (Sch.)
Methanol	275	36.4	350 (Max.)
	265	37.8	860 (Sch.)
	236	42.5	5980 (Max.)
	220	45.5	7400 (Sch.)
Wasser	274	36.5	440 (Max.)
	263	38.0	900 (Sch.)
	256	39.0	1700 (Sch.)
	230	43.5	8600 (Max.)
	222	45.0	8600 (Max.)

MANGINI und Mitarb. (25) schließen aus einer größeren Anzahl von Beispielen auf drei Absorptionssysteme in Arylmethylsulfoxiden.

Die geringe Intensität, das Fehlen eines Lösungsmittelleffektes sowie eine bei tiefer Temperatur beobachtete Schwingungsfineinstruktur der Bande um 275 nm deuten auf einen benzolähnlichen $^1\text{B}_{2u} \leftarrow ^1\text{A}_{1g}$ ($^1\text{L}_b \leftarrow ^1\text{A}$)-Übergang, der weitgehend unabhängig vom Sulfinylchromophor ist.

Die zweite Bande, die in Cyclohexan um 250 nm gefunden wird, kann einem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der Sulfinylgruppe zugeordnet werden. Die hypsochrome Verschiebung der Bande in polaren Lösungsmitteln läßt sich wie bei Carbonylverbindungen mit der Stabilisierung des Grundzustandes durch Wasserstoffbrückenbindungen erklären. Die Stärke dieser Bindung liegt zwischen 6 kcal/Mol in Methanol und 9 kcal/Mol in Wasser unter der Annahme, daß die Verschiebung der Bande ausschließlich auf diesem Effekt beruht.

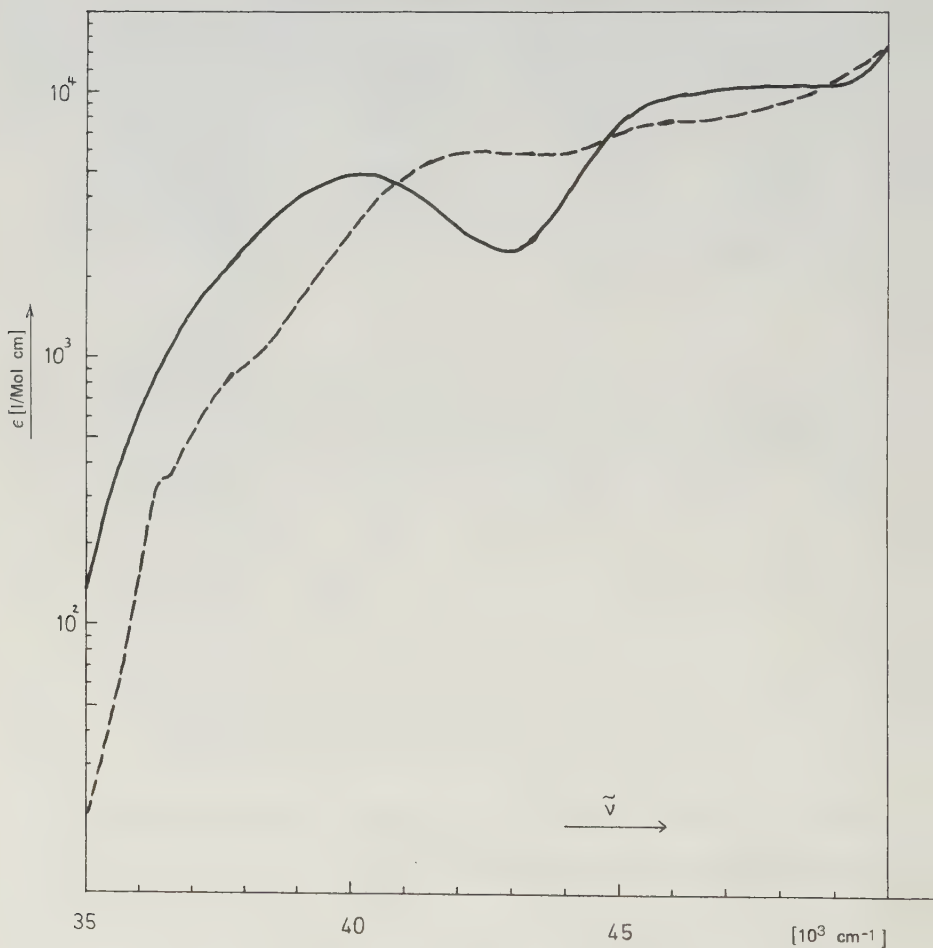


Abb. 2-2 UV-Spektrum von Methyl-p-tolylsulfoxid
in Cyclohexan (—) und in Methanol (---)
Zeiß PMQ II; $c = 4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l in Cyclohexan;
 $c = 1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l in Methanol

Da an der Wasserstoffbrückenbindung das Sauerstoffatom der Sulfinylgruppe beteiligt ist, kann gefolgert werden, daß bei der $n \longrightarrow \pi^*$ -Anregung ein Elektron eines freien Elektronenpaares am Sauerstoff in das π^* -Orbital angehoben wird. Damit in Einklang steht eine ab initio -Rechnung an H_2SO , bei der das höchste besetzte Orbital das n-Orbital am Sauerstoff ist (27). In einer CNDO/2-Rechnung, durchgeführt an Dimethylsulfoxid (13), werden alle Molekülorbitale als beträchtlich delokalisiert gefunden, wobei die Elektronendichte im obersten besetzten Orbital (HOMO) am Schwefel am größten ist. Beim Übergang vom HOMO zum LUMO wird die Elektronendichte am Schwefel weiter erhöht und am Sauerstoff erniedrigt, was ebenfalls mit dem oben diskutierten $n \longrightarrow \pi^*$ -Übergang übereinstimmt.

Die dritte Bande um 218 nm, deren Lage durch zusätzliche Substituenten am Benzolring beeinflusst wird, läßt sich einem benzolähnlichen ${}^1\text{B}_{1u} \longleftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ (${}^1\text{L}_a \longleftarrow {}^1\text{A}$)-Übergang zuordnen.

UV-Spektrum wie Photoelektronenspektrum (26) von Phenylsulfoxiden zeigen eine Wechselwirkung zwischen dem Aromaten und der Sulfinylgruppe an. Auch der hohe positive Cottoneneffekt des Sulfoxids um 250 nm deutet darauf hin (19). Allerdings konnte bisher nicht entschieden werden, ob es sich dabei um eine schwache Konjugation über π -Orbitale oder um eine induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung handelt (25).

2.1.5 Energieinhalt der angeregten Zustände

Für die Photochemie von Bedeutung ist der Energieinhalt des ersten angeregten Singulettzustandes $\text{E}_g(0-0)$. Dieser läßt sich mit Hilfe des Absorptions- und des Fluoreszenzspektrums bestimmen (28). Leider konnte bei Methyl-p-tolylsulfoxid weder eine Fluoreszenz noch eine Phosphoreszenz beobachtet werden. In einem solchen Fall kann man den 0-0-Übergang durch Bestimmung der Endabsorption angenähert ermitteln (10,13).

Die Absorption von Methyl-p-tolylsulfoxid beginnt bei etwa 300 nm mit einem steilen Anstieg. Extrapoliert man den geradlinigen Teil des Anstiegs der Absorptionskante auf $\epsilon = 0$, so schneidet die Gerade die Abszisse bei 34000 cm^{-1} ($= 294,1 \text{ nm}$). Dies entspricht einem Energiebetrag von ca. 97 kcal/Mol, der als angenäherter Wert dem 0-0-Übergang zugeordnet wird.

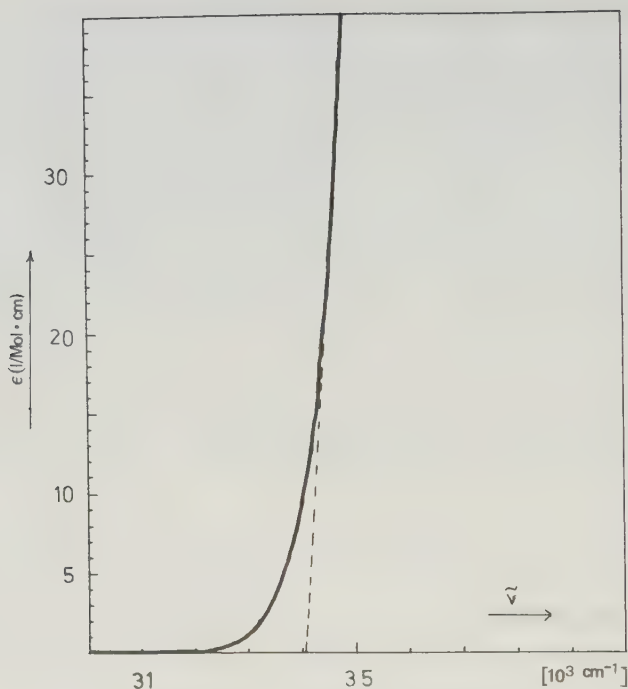


Abb. 2-3 Endabsorption von Methyl-p-tolylsulfoxid
in Acetonitril
Zeiß PMQ II; $c = 0.16 \text{ Mol/l}$

Die elektronischen Übergänge im Methyl-p-tolylsulfoxid sind in Abb. 2-4 dargestellt. Der 0-0-Übergang gehört wahrscheinlich zum ($^1L_b \leftarrow ^1A$)-Übergang im Benzolring, während der ($n \rightarrow \pi^*$)-Übergang weitgehend in der Sulfinylgruppe lokalisiert ist.

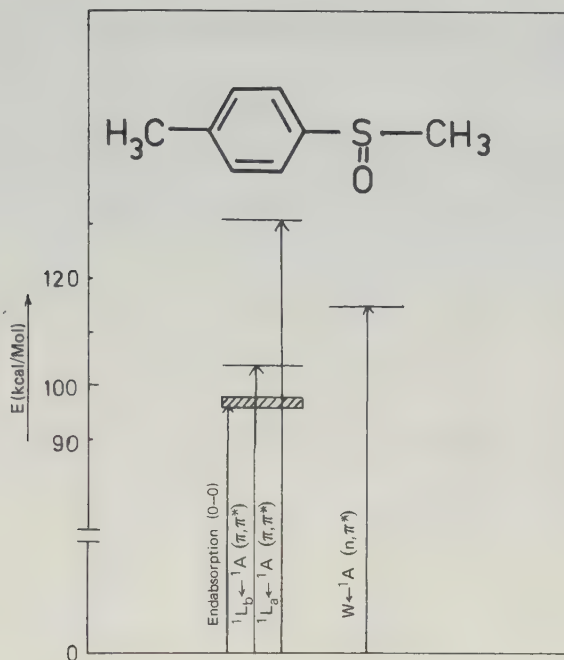


Abb. 2-4 0-0-(Endabsorption), ${}^1L_a \leftarrow {}^1A$, ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$ und $W \leftarrow {}^1A$ -Übergänge im Methyl-p-tolylsulfoxid (Bezeichnung der Übergänge nach JAFFÉ-ORCHIN, Lit. 67)

2.2 Direkte Belichtung von Methyl-p-tolylsulfoxid

Die Photoreaktionen von Methyl-p-tolylsulfoxid wurden in sauerstofffreien Lösungen untersucht. Der Luftsauerstoff wurde durch mehrmals wiederholtes Einfrieren der Lösung und anschließendes Abpumpen der Luft entfernt (vgl. Kap. 5.2.1.). Als Strahlungsquelle diente ein photochemischer Reaktor nach Srinivasan-Griffin mit 16 Quecksilberniederdrucklampen. Die Bestrahlung erfolgte mit zwei verschiedenen Lampentypen, deren Emissionsmaxima um 254 nm (Quecksilberresonanzlinie) bzw. 300 nm (Fluoreszenzleuchtstoff) liegen. Die Reaktionsgefäße waren für die 254 nm-Versuche aus Quarz gefertigt, während bei 300 nm Reaktionsgefäße aus Pyrexglas den unerwünschten Strahlungsanteil der Lampen unter 290 nm ausfiltern.

2.2.1 Photolyse durch Strahlung der Wellenlänge 300 nm (Pyrexglasfilter)

Mit Strahlung der Wellenlänge von 300 nm (entsprechend einer Anregungsenergie von $33.300 \text{ cm}^{-1} = 95 \text{ kcal/Mol}$) kann, wie Abb. 2-5 zeigt, gerade noch der niedrigste elektronische Übergang im Methyl-p-tolylsulfoxid angeregt werden.

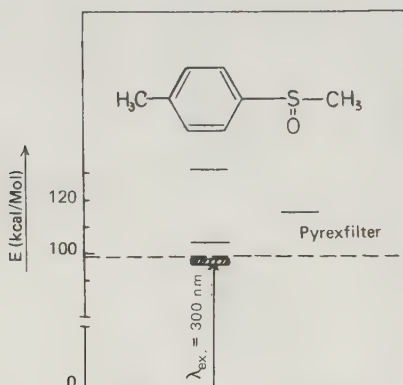


Abb. 2-5 Anregung von Methyl-p-tolylsulfoxid
mit 300-nm-Strahlung

Unter diesen Versuchsbedingungen ist die einzige beobachtete Reaktion die Racemisierung des optisch aktiven Sulfoxids. Methan und Toluol als Folgeprodukte einer α -Spaltung sind bei verlängerter Belichtungszeit allenfalls in Spuren nachweisbar (vgl. Exp. Teil Kap. 5.2).

Quantenausbeuten

Der Umsatz des R-Sulfoxids in das S-Sulfoxid wurde aus der Abnahme des Drehwertes der belichteten Lösung bestimmt. Die Schwierigkeit in der Bestimmung des Umsatzes und damit der Quantenausbeute liegt darin, daß das Methyl-p-tolylsulfoxid bei 300 nm einen dekadischen molaren Extinktionskoeffizienten von zwei bis drei hat. Es konnte so nicht unter Totalabsorption belichtet werden, weil einerseits die Löslichkeit des Sulfoxids zu gering ist und andererseits Belichtungsgeräte mit großen Schichtdicken nicht zur Verfügung standen. Der Anteil k der Strahlung, der vom Sulfoxid absorbiert wird, mußte daher mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes berechnet werden (vgl. Kap. 5.2).

Der aus der Drehwertabnahme bestimmte Umsatz wurde jeweils durch den entsprechenden k -Wert dividiert. Der so auf Totalabsorption umgerechnete Umsatz ist in folgender Abb. 2-6 gegen die Belichtungszeit aufgetragen.

Bei Belichtungszeiten unter zwei Stunden ergab sich eine lineare Abhängigkeit des Umsatzes $R \rightarrow S$ von der Belichtungszeit. Die Gerade wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Aus der Steigung der Geraden wird durch Division durch den Quantenstrom I_0 , der mit einem Eisenoxalat-Aktinometer bestimmt wurde, die Quantenausbeute der Inversion erhalten. Sie beträgt in Acetonitril

$$\Phi_{RS} = 0.13 \pm 0.02$$

Die Quantenausbeuten von Methan und Toluol betragen dagegen 10^{-3} bis 10^{-4} (Nachweisgrenze).

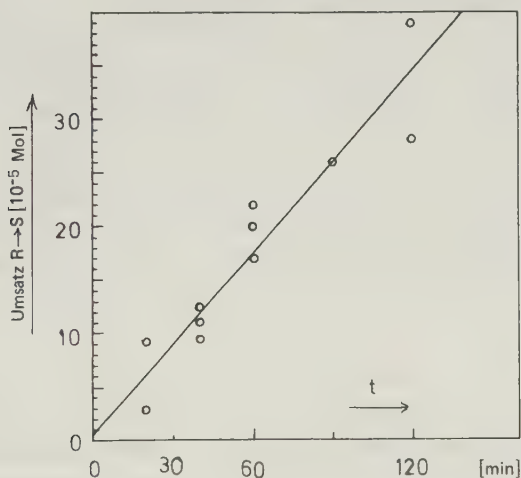


Abb. 2-6 Photolyse von Methyl-p-tolylsulfoxid
 $\lambda_{\text{ex.}} = 300 \text{ nm}$; Umsatz-Zeit-Kurve in
 Acetonitril (10 ml); Srinivasan-Griffin-
 Reaktor; $m = 2.812 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/min}$

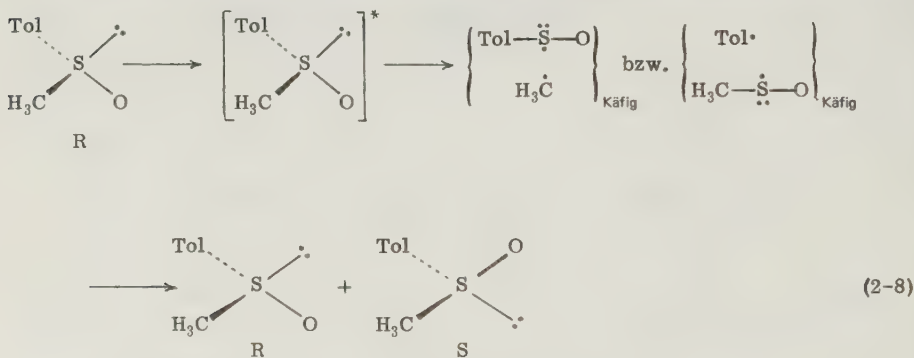
2.2.2 Zum Mechanismus der Inversion bei 300 nm

Natur des angeregten Zustandes

Es sind zwei prinzipiell verschiedene Wege denkbar, auf denen elektronisch angeregtes R-Methyl-p-tolylsulfoxid in die S-Form übergehen kann.

2.2.2.1 Inversion durch Spaltung und anschließende Rekombination des Radikalpaares

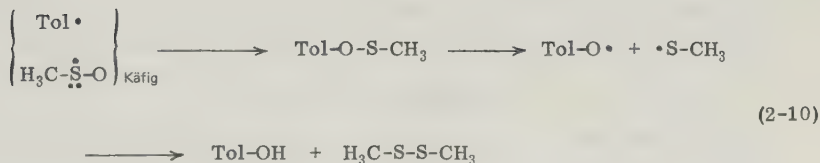
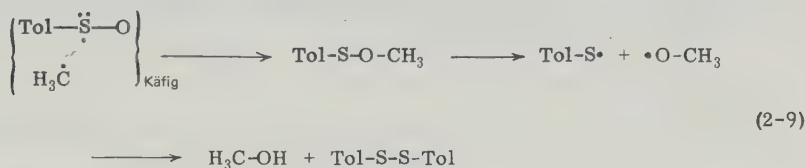
Hier erfolgt aus dem elektronisch angeregten Zustand zunächst die Spaltung einer Bindung am asymmetrischen Zentrum unter Bildung eines Radikalpaares im Lösungsmittelkäfig. Daran schließt sich die Rekombination der Radikale zur Ausgangsverbindung an, wobei mit gleicher Wahrscheinlichkeit ein R- bzw. ein S-Molekül entstehen sollte.



Allerdings kann eine Racemisierung nur erwartet werden, wenn sich die Radikale im Lösungsmittelkäfig vor der Rekombination in freier Rotation gegeneinander befinden (30). Es wurden in der Literatur Beispiele beschrieben (31-33), bei denen die Rekombination geminaler Radikalpaare (das sind Radikale, die sich nach ihrer Bildung noch im ursprünglichen Lösungsmittelkäfig befinden, ehe sie durch Diffusion getrennt werden) unter teilweiser bis vollständiger Retention der Konfiguration ablaufen. Daraus wurde geschlossen, daß Rotation und Diffusion vergleichbar schnell sind. Damit ist es aber sehr unwahrscheinlich, daß die Radikale ausschließlich im Lösungsmittelkäfig unter Rückbildung der Ausgangsverbindung abreagieren. Ein Teil der Lösungsmittelkäfige sollte zuvor durch Diffusion zerfallen. Die jetzt solvenzgetrennten Radikale sollten

nach Wasserstoffabstraktion vom Lösungsmittel die später beschriebenen Produkte der α -Spaltung ergeben (Kap. 2.2.5).

Die Rekombination des Radikalpaares im Lösungsmittelkäfig sollte auch am Sauerstoff erfolgen können. Der gebildete Sulfensäureester spaltet dann thermisch oder photochemisch an der Schwefel-Sauerstoff-Bindung und sollte dann schließlich Methanol bzw. p-Kresol und die entsprechenden Disulfide bzw. Thiole ergeben.

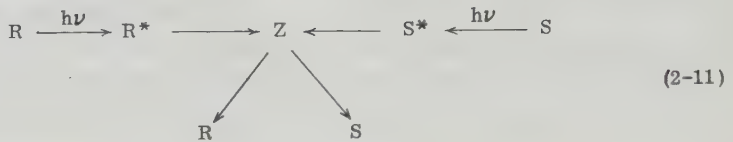


Da bei der 300 nm-Photolyse praktisch keine Produkte aus der α -Spaltung gefunden werden, kann der Spaltungs-Rekombinationsmechanismus ausgeschlossen werden. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß die Inversion der Sulfinylgruppe bei 300 nm über einen solchen Mechanismus verläuft.

2.2.2.2 Inversion durch Umklappen der Sulfinylpyramide

Bei der elektronischen Anregung bleibt nach dem Franck-Condon-Prinzip die Chiralität des Sulfoxids zunächst erhalten. Im Verlauf der Desaktivierung wird dann ein Teil der R-Moleküle in die S-Form umgewandelt. Da keine Bindungen gebrochen werden sollen, muß entlang der Reaktionskoordinate eine planare Anordnung der Sulfinylgruppe durchlaufen werden. Wenn nun im angeregten Zustand eine schnelle Umwandlung zwischen R und S Form vorliegen würde, d.h. die Inversionsbarriere zwischen R^* und S^* sehr klein wäre, sollte die Quantenausbeute der Inversion 0,5 betragen, da keine anderen Prozesse des angeregten Sulfoxids beobachtet werden. Dasselbe gilt für den Fall, daß von R^* bzw. S^* sehr schnell ein planares Zwischenprodukt Z erreicht wird, das

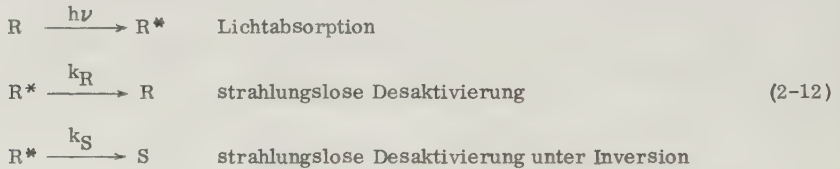
dann mit gleicher Wahrscheinlichkeit zum R- bzw. S-Grundzustand deaktiviert wird.



Da die Quantenausbeute der Inversion sicher nicht über 0.2 liegt, können die oben beschriebenen Mechanismen nicht richtig sein.

Es wird deshalb folgendes einfache Schema vorgeschlagen:

Der Hauptteil der angeregten R-Moleküle wird strahlungslos zum R-Grundzustand deaktiviert; nur ein Bruchteil wird zum S-Grundzustand umgewandelt.



Die Quantenausbeute der Inversion des R- in das S-Sulfoxids ergibt sich aus diesem kinetischen Schema unter der Annahme stationärer Zwischenproduktkonzentrationen ('steady state'-Bedingung)

$$\Phi_{RS} = \frac{k_S}{k_R + k_S} \quad (2-13)$$

Setzt man darin den bei 300 nm gemessenen Wert der Quantenausbeute der Inversion ein, so läßt sich das Verhältnis von k_R zu k_S berechnen.

$$\Phi_{RS} = 0.1 = \frac{k_S}{k_R + k_S}$$

$$k_R = 9 k_S; \quad k_R : k_S = 9 : 1$$

2.2.2.3 Natur des angeregten Zustandes

Hier soll geklärt werden, ob es ein Singulett- oder ein Triplettzustand ist, von dem aus bei 300 nm die Inversion der Sulfinylgruppe erfolgt. Singulett- wie Triplettzustand zeigen oft die gleiche Reaktivität, sie unterscheiden sich jedoch in ihrer Lebensdauer (34).

Methyl-p-tolylsulfoxid soll bevorzugt vom Singulettzustand, aber auch vom Triplettzustand aus racemisieren (5,6). Für die naphthalinsensibilisierte Racemisierung wurde die Beteiligung des Triplettzustandes des Naphthalins ausgeschlossen (7).

Lange Zeit wurden Olefine wegen ihrer hochliegenden Singulettenergie und der relativ tief liegenden Triplettenergie als die geeignetsten Löscher für Triplettreaktionen angesehen. Dann wurde jedoch entdeckt, daß 1.3.-Pentadien ($E_S = 104$ kcal/Mol) die Fluoreszenz von Aromaten löscht, deren Singulettenergie erheblich unter der Singulettenergie des Löschers liegt (35). Der Mechanismus dieser Löschung wurde über Charge-Transfer-Komplexe zwischen Löscher und Aromat erklärt (36).

Auch eine Löschung von singulettangeregtem Sulfoxid durch 1.3.-Pentadien ist nur nach dem letztgenannten Mechanismus möglich. Sie sollte wegen der zu erwartenden Kurzlebigkeit des singulettangeregten Sulfoxids erst bei hohen Dienkonzentrationen eintreten. Relativ langlebige Triplettzustände ($\tau_T > 10^{-7}$ sec.) mit Triplettenergien $E_T > 60$ kcal/Mol werden dagegen nach einem Energieübertragungsmechanismus bei relativ kleinen 1.3.-Pentadienkonzentrationen ($< 10^{-2}$ Mol/l) effektiv gelöscht. Die Triplettenergie von 1.3-Pentadien wurde für das trans-Isomere zu 58.8 kcal/Mol und für das cis-Isomere zu 56.9 kcal/Mol angegeben (37).

Wie die Ergebnisse der Löschversuche in Abb. 2-7 zeigen, kann die Inversion innerhalb einer Fehlergrenze von 10 % selbst durch hohe Dienkonzentrationen nicht gelöscht werden.

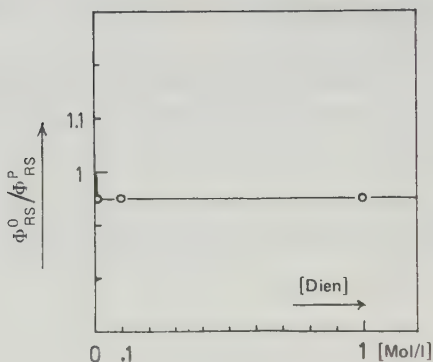


Abb. 2-7 Löschung der Inversion von Methyl-p-tolylsulfoxid
bei 300 nm durch 1.3.-Pentadien

Φ_{RS}^0 Quantenausbeute ohne Dienzusatz

Φ_{RS}^P Quantenausbeute mit Dienzusatz

Durch folgende mechanistische Überlegung soll nun untersucht werden, ob aus diesem Ergebnis der Schluß gezogen werden kann, daß die Inversion von Methyl-p-tolylsulfoxid bei 300 nm nicht über einen Triplettzustand abläuft.



Für $\Phi_{RS}^0 / \Phi_{RS}^P$ läßt sich folgender Ausdruck ableiten:

$$\Phi_{RS}^0 / \Phi_{RS}^P = \frac{k_S}{k_R + k_S} \left(1 + \frac{k_R^Q + k_R^Q [Q]}{k_S + k_S^Q [Q]} \right) \quad (2-15)$$

Es wird zunächst angenommen, daß die Energieübertragung auf den Löscher Q unter Inversion der Sulfinylgruppe nicht stattfindet ($k_S^Q = 0$). Unter dieser Voraussetzung

läßt sich Gl. 2-15 in eine normale Stern-Volmer-Gleichung umformen:

$$\Phi_{RS}^O / \Phi_{RS}^P = 1 + \frac{k_R^Q}{k_R + k_S} [Q]$$

Hier sollte also eine Löschung der Inversion der Sulfinylgruppe durch 1.3.-Pentadien erwartet werden, falls die Reaktion über einen Triplettzustand abläuft.

Falls jedoch bei der Löschung von R^* durch 1.3.-Pentadien auch ein Übergang des Sulfoxids in den S-Grundzustand möglich ist ($k_S^Q > 0$) und falls das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_R/k_S gleich dem entsprechenden Verhältnis k_R^Q/k_S^Q ist, kann durch Einsetzen dieser Beziehung in Gl. 2-15 sehr leicht gezeigt werden, daß $\Phi_{RS}^O / \Phi_{RS}^P = 1$ ist.

Danach ist es also nicht möglich, aus der Löschung der Inversion auf die Multiplizität des reagierenden angeregten Zustandes des Sulfoxids zu schließen, da der Quotient der Quantenausbeuten von der Dienkonzentration unabhängig ist.

Diese Frage kann nur durch andere Experimente beantwortet werden. Es kann versucht werden, mit Methyl-p-tolylsulfoxid eine Reaktion zu sensibilisieren, von der bekannt ist, daß sie nur vom Triplettzustand ausgeht. Hier bot sich die sehr eingehend untersuchte cis-trans-Isomerisierung von 1.3.-Pentadien durch Triplettsensibilisatoren an (37), weil diese vom Singulettzustand des Diens aus sehr viel ineffektiver verlaufen soll als vom Triplettzustand. Außerdem liegt der Singulettzustand des Diens um ca. 7 kcal/Mol über dem bei 300 nm erreichten Singulettzustand des Sulfoxids.

Nach zweistündiger Belichtungszeit wurde ausgehend von verschiedenen Pentadien-gemischen durch Anregung des Methyl-p-tolylsulfoxids mit 300 nm-Strahlung die gleiche cis-trans-Verteilung des Diens eingestellt.

Tab. 2-2 cis-trans-Isomerisierung von 1.3.-Pentadien
durch Methyl-p-tolylsulfoxid ($\lambda_{\text{ex.}} = 300 \text{ nm}$)

c_{SO}	c_{P}	%-trans unbelichtet	%-trans belichtet	trans/cis
0.1	0.056	69	81	4.3
0.1	0.060	100	78	3.5
0.1	0.059	0	77	3.3

c_{SO} = Konzentration des Sulfoxids in Mol/l

c_{P} = Konzentration des 1.3.-Pentadiens in Mol/l

Srinivasan-Griffin-Reaktor 300-nm-Lampen; Pyrexfilter;

Belichtungszeit 2 Stdn.; in 10 ml Acetonitril

Die hohe Bevorzugung des trans-Isomeren im photostationären Gleichgewicht wurde von HAMMOND und Mitarb. (37) nur für den Triplettensensibilisator 1-Acetonaphthon gefunden. Aus der Abhängigkeit des photostationären cis-trans-Verhältnisses des 1.3.-Pentadiens von der Triplettenergie der Sensibilisatoren würde man für Methyl-p-tolylsulfoxid eine Triplettenergie von $E_{\text{T}} = 57 \text{ kcal/Mol}$ ermitteln. Dieser Wert ist jedoch sehr unwahrscheinlich im Hinblick auf die durch Phosphoreszenzmessungen direkt bestimmte E_{T} des Methyl-p-bromphenylsulfoxids von 80 kcal/Mol (7).

Die naheliegendste Erklärung des Widerspruchs besteht darin, eine Wechselwirkung zwischen singulettangeregtem Sulfoxid und dem Dien anzunehmen.

Methyl-p-tolylsulfoxid löscht die Fluoreszenz von Aromaten. Im selben Maße, wie bei dem Löschprozeß die Singulettenergie auf das Sulfoxid übertragen wird, wird auch die Inversionsreaktion sensibilisiert (siehe Kap. 2.3.3.2). Dies ist ein weiterer guter Hinweis darauf, daß der reagierende angeregte Zustand, von dem bei 300 nm die Inversion der Sulfinylgruppe erfolgt, der Singulettzustand ist.

2.2.3 Anregung durch Strahlung der Wellenlänge 254 nm (Quarzglas)

Von den Quecksilberniederdrucklampen wird hauptsächlich die Resonanzlinie des Quecksilbers bei 253.7 nm emittiert. Damit wird fast in das Absorptionsmaximum des

$n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs des Sulfinylchromophors eingestrahlt. Die Anregungsenergie beträgt hier $39.400 \text{ cm}^{-1} = 113 \text{ kcal/Mol}$.

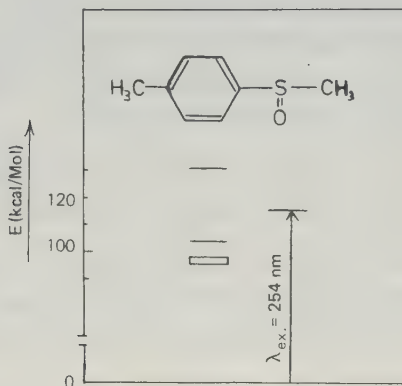


Abb. 2-8 Anregung von Methyl-p-tolylsulfoxid
mit 254 nm-Strahlung

Der dekadische molare Extinktionskoeffizient des Sulfoxids beträgt bei 254 nm etwa 3000 bis 4000 l/Mol·cm (Lösungsmittelabhängig). Totalabsorption kann deswegen schon bei niedrigen Sulfoxidkonzentrationen erreicht werden. Für die Bestimmung von Quantenausbeuten ist ein zu großer Extinktionskoeffizient des Substrats jedoch ebenso von Nachteil wie ein zu kleiner. Bei hohen Sulfoxidkonzentrationen kann die Strahlung nicht in die Lösung eindringen, da alles schon am Eintrittsschacht absorbiert wird. Dies führt dazu, daß die Produkte nur am Eintrittsfenster gebildet werden und unter Umständen weiter photolysiert werden. Bei niederen Sulfoxidkonzentrationen muß dagegen, um noch zu gaschromatographisch erfaßbaren Produktmengen zu kommen, der Umsatz des Sulfoxids sehr weit getrieben werden, so daß sich hier die Absorptionsverhältnisse während der Photolyse stark ändern können.

In den vorliegenden Photolysen wurden für quantitative Bestimmungen 0,01-molare Lösungen verwendet. Die Eindringtiefe der Strahlung beträgt hier $\sim 1 \text{ mm}$. Der Sulfoxidumsatz liegt aber hier schon nach 30 min Belichtungszeit bei 30% der eingesetzten Menge, während die unten beschriebenen Produkte gerade soviel über der Nachweisgrenze des Gaschromatographen liegen, daß sie mit annehmbarem Fehler quantitativ bestimmt werden können.

Produktanalyse

Die Hauptreaktion der Photolyse von Methyl-p-tolylsulfoxid bei 254 nm in Acetonitril oder in Cyclohexan ist die Inversion der Sulfinylgruppe. Daneben wird aber eine α -Spaltung (= Spaltung der C-S-Bindung) beobachtet. Die Folgeprodukte dieser Spaltung sind Methan, Toluol und p-Kresol. Daneben werden noch Methyl-p-tolylsulfid, Di-p-tolyl-disulfid und in Cyclohexan auch Dimethyldisulfid gebildet.

In präparativen Ansätzen, bei denen höhere Sulfoxidkonzentrationen zugegen waren, wurde zusätzlich Methyl-p-tolylsulfon und p-Tolyl-p-toluolthiolsulfonat gefunden.

Durch Belichtung müssen auch saure Verbindungen entstehen. Das nach der Abtrennung der flüchtigen Reaktionsprodukte zurückbleibende Öl reagiert (in Wasser emulgiert) sauer. Es konnten aber keine definierten Verbindungen daraus isoliert werden.

Quantenausbeuten

Die Produktquantenausbeuten wurden aus den Bildungsgeschwindigkeiten der Reaktionsprodukte bestimmt. Die Umsatz-Zeit-Kurven für Methan, Toluol und für das Verschwinden des Sulfoxids zeigen, daß die Umsätze schon nach 30 min Belichtungszeit nicht mehr linear von dieser abhängen. Kürzere Reaktionszeiten als 30 min waren nicht mehr möglich, da die gebildeten Mengen nicht mehr für eine quantitative Bestimmung ausgereicht hätten.

Die Umsatz-Zeit-Kurven für p-Kresol, Methyl-p-tolylsulfid und Di-p-tolyldisulfid zeigen, daß diese Produkte bei längeren Belichtungszeiten weiter photolysiert werden. Nach einer Stunde Belichtungszeit ändert sich die Ausbeute dieser Produkte nicht mehr.

Die Inversion als schnellste Reaktion liefert schon bei kurzen Belichtungszeiten eine beträchtliche Menge an S-Sulfoxid, das dann ebenfalls Licht absorbiert und sich wieder in die R-Form zurückverwandelt. Dies äußert sich in einer besonders starken Krümmung der Umsatz-Zeit-Kurve.

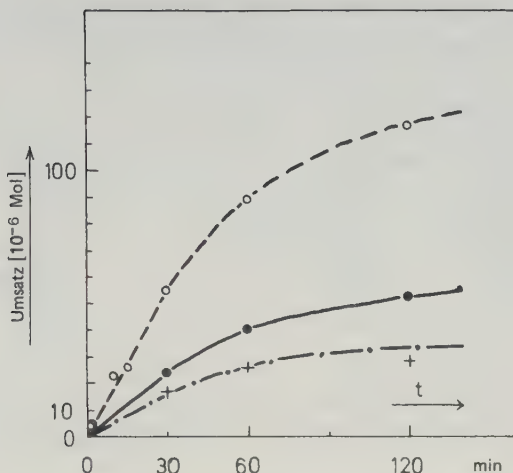


Abb. 2-9 Photolyse von Methyl-p-tolylsulfoxid

$\lambda_{\text{ex.}} = 254 \text{ nm}$ Srinivasan-Griffin-Reaktor
 Abhängigkeit des Sulfoxidumsatzes (o, ---),
 der Methan- (•, —) und der Toluolbildung
 (+, -·-) von der Reaktionszeit in 10 ml
 Acetonitril

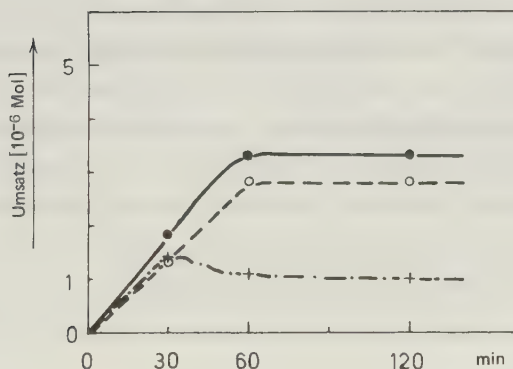


Abb. 2-10 Photolyse von Methyl-p-tolylsulfoxid

$\lambda_{\text{ex.}} = 254 \text{ nm}$ Srinivasan-Griffin-Reaktor
 Abhängigkeit der Ausbeute an p-Kresol (•, —),
 Methyl-p-tolylsulfid (+ -·-) und Di-p-tolyl-
 disulfid (o, ---) von der Reaktionszeit
 in 10 ml Acetonitril

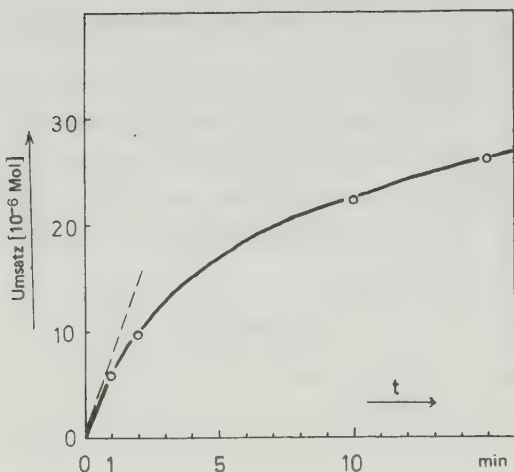


Abb. 2-11 Photolyse von Methyl-p-tolylsulfoxid
 $\lambda_{\text{ex.}} = 254 \text{ nm}$ Srinivasan-Griffin-Reaktor
 Abhängigkeit des Umsatzes $R \rightarrow S$ von der
 Reaktionszeit in 10 ml Acetonitril

Die Quantenausbeuten können in Fällen nichtlinearer Zeitabhängigkeit aus der Steigung der Tangenten an die Umsatz-Zeit-Kurve im Nullpunkt ermittelt werden. Diese Methode ist jedoch relativ ungenau, da die Belichtungszeiten nicht beliebig kurz gemacht werden können und deshalb der Verlauf der Kurve nahe des Nullpunkts unbekannt ist. Sämtliche Quantenausbeuten wurden deshalb aus den nach 30 min erhaltenen Produktmengen durch Division mit dem Quantenstrom I_0 , der wieder mit einem Eisenoxalataktinometer bestimmt wurde, ermittelt. Lediglich die Quantenausbeute der Inversion $R \rightarrow S$ wurde aus der Steigung der Tangenten an die Umsatz-Zeit-Kurve, die in Abb. 2-11 gezeichnet ist, ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2-3 angeführt.

Tab. 2-3 Produktquantenausbeuten bei der direkten
Photolyse von Methyl-p-tolylsulfoxid mit
 $\lambda_{\text{ex.}} = 254 \text{ nm}$, bei $30-40^\circ \text{C}$

Produkt	Quantenausbeute in	
	Acetonitril	Cyclohexan
Methan	0,023	0,023
Toluol	0,017	0,008
p-Kresol	0,001	0,002
Methyl-p-tolylsulfid	0,001	0,003
Di-p-tolyldisulfid	0,001	0,002
Umsatz des Sulfoxids (Verschwinden)	0,051	0,056
Umsatz $\text{R} \longrightarrow \text{S}$	0,25	0,23

Präparative Ansätze

Die Belichtung von Methyl-p-tolylsulfoxid verläuft im präparativen Maßstab sehr unerfreulich. Neben den vorgenannten Produkten bilden sich wahrscheinlich polymere Verbindungen unterschiedlicher Polarität. Bei einer dünn- oder säulenchromatographischen Aufarbeitung der eingeeengten Belichtungslösung oder deren Destillationsrückstand ist über alle Fraktionen verteilt ein gelbes Öl neben der jeweiligen Hauptkomponente zu finden. Das NMR-Spektrum einer solchen Fraktion zeigt neben dem einfachen Spektrum der jeweiligen Hauptkomponente einen Untergrund aus vielen Linien, so daß es sich bei der Verunreinigung um keine einzelne definierte Verbindung handeln kann.

Im Folgenden wird ein repräsentativer Ansatz in Cyclohexan behandelt. In Acetonitril verläuft die Reaktion ähnlich. Als Reaktionsgefäß und Bestrahlungsapparat diente ein photochemischer Reaktor der Fa. Grätzel, der ebenfalls mit Quecksilberniederdrucklampen bestückt war.

Zwei Gramm (13 mMol) Methyl-p-tolylsulfoxid wurden in 300 ml Cyclohexan ($c \approx 0,04 \text{ Mol/l}$) unter Stickstoff 24 Stunden belichtet. Am Ende der Reaktionszeit fluoreszierte die Lösung gelb-grün. An den Wänden des Lichteintrittsschachtes hatte sich ein braunes Öl abgeschieden, das schwach sauer reagierte. Das in Lösung ver-

bliebene Material wurde zunächst destilliert. Der Destillationsrückstand wurde säulen-chromatographisch an Kieselgel aufgetrennt.

Folgende Massenbilanz wurde erhalten:

Ausgang	2.0 g (13 mMol) Methyl-p-tolyl-sulfoxid in 300 ml Cyclohexan
Belichtungsschacht	170 mg
Destillat	610 mg
Destillationsrückstand	975 mg

Es gingen also 195 mg bei der Destillation verloren. Das Destillat enthält als Hauptkomponente Methyl-p-tolylsulfid. Neben vielen anderen durch Gaschromatographie nachweisbaren Produkten konnte wenig p-Kresol darin gefunden werden.

Die Säulenchromatographie des Destillationsrückstandes ergab folgende Fraktionen:

1	Di-p-tolyldisulfid	190 mg (0.77 mMol)
2	p-Tolyl-p-toluolthiolsulfonat	110 mg (0.40 mMol)
3	unidentifiziert	115 mg
4	Methyl-p-tolylsulfon	40 mg (0.24 mMol)
5	Ausgangsverbindung	550 mg (3.6 mMol)

Auf Methan und Toluol wurde bei diesen Ansätzen nicht geprüft.

Belichtung von Methyl-p-tolylsulfoxid in Gegenwart
von Acetylendicarbonsäuredimethylester (ACE)

Der Zusatz von ACE zu einer in präparativem Maßstab durchgeführten Belichtung mit 254 nm-Strahlung hat das Auftreten von 5-Methylbenzothiophen-2,3.-dicarbonsäuredimethylester neben vielen anderen Produkten zur Folge. Dasselbe Benzothiophen bildet sich auch bei der Belichtung von Methyl-p-tolylsulfid und ACE, allerdings mit einer geringeren Ausbeute.

Folgender Ansatz wurde nach 43-stündiger Belichtung bei 254 nm durch Dünnschichtchromatographie aufgearbeitet:

2.2.4 Zum Mechanismus der Inversion und der α -Spaltung bei 254 nm

Aus der Analyse des UV-Spektrums von Methyl-p-tolylsulfoxid wurde geschlossen, daß es darin zwei Absorptionssysteme gibt, die miteinander nur geringfügig in Wechselwirkung stehen. Bei 300 nm wird der benzolähnliche $^1I_b \leftarrow ^1A$ -Übergang angeregt, während bei 254 nm ein $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der Sulfinylgruppe beteiligt ist. Es gibt also vermutlich zwei angeregte Singulettzustände, deren Energieinhalte sich um ca. 10 kcal/Mol unterscheiden und die in verschiedenen Chromophoren im Molekül lokalisiert sind.

Im Allgemeinen gehen höhere angeregte Singulettzustände und höhere Schwingungszustände des ersten angeregten Singulettzustandes sehr schnell ($k \geq 10^{11} \text{ sec}^{-1}$) in das nullte Schwingungsniveau des ersten angeregten Singulettzustandes über. Von hier aus erfolgen die photophysikalischen und die photochemischen Prozesse, deren Quantenausbeuten deshalb im allgemeinen von der Energie des eingestrahnten Photons unabhängig sind.

Dagegen zeigt sich hier eine eindeutige Abhängigkeit der Reaktivität des Sulfoxids von der Energie des eingestrahnten Lichts. Bei Anregung des Sulfoxids mit 300 nm-Strahlung wird praktisch keine α -Spaltung beobachtet, während diese bei 254 nm auftritt. Die Quantenausbeute der Inversion ist bei 254 nm signifikant größer als bei 300 nm. Eine ähnliche Abhängigkeit der Reaktivität wird auch bei den sensibilisierten Photolysen des Methyl-p-tolylsulfoxids gefunden (Kap. 2.3) Sensibilisatoren, deren Singulettenergie in etwa dem Energiegehalt des (n, π^*)-Zustandes der Sulfinylgruppe entspricht, sensibilisieren Inversion und α -Spaltung, während Sensibilisatoren mit einer Singulettenergie $E_s \leq 95 \text{ kcal/Mol}$ nur noch die Inversion der Sulfinylgruppe bewirken. Diese Befunde machen deutlich, daß der Anregungszustand, der durch Absorption von 254nm-Strahlung erreicht wird, nicht identisch sein kann mit dem untersten angeregten Zustand, der durch Belichtung mit 300 nm-Strahlung erreicht wird.

2.2.4.1 Natur des angeregten Zustandes bei 254 nm

Die beobachtete α -Spaltung und die daraus resultierenden Produkte sollten löschar sein, wenn der Zerfall aus einem Triplettzustand erfolgt. Es wurden 1,3.-Pentadien und molekularer Sauerstoff als Triplettlöcher untersucht.

Löschung mit 1.3.-Pentadien

1.3-Pentadien hat bei 254 nm einen Absorptionskoeffizienten von 50 l/Mol · cm. Die Versuchsbedingungen waren jedoch so gewählt, daß nur ca. 1 % des Lichts vom Dien absorbiert wurden. Die Ergebnisse der Löschversuche sind in Abb. 2-12 dargestellt.

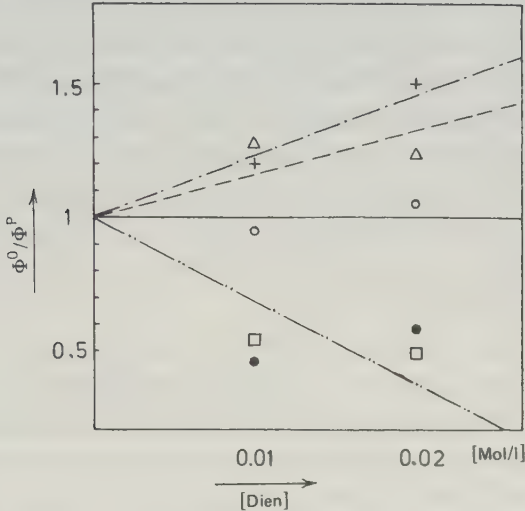


Abb. 2-12 Löschung der direkten Photolyse von Methyl-p-tolylsulfoxid bei 254 nm
Methan (+, - - -); Toluol (Δ, - -); p-Kresol (□, ····); Methyl-p-tolylsulfid (•, ····); Verschwinden des Sulfoxids (o, —);
Srinivasan-Griffin-Reaktor; $c_{SO} = 0.02$ Mol/l; jeweils in 10 ml Acetonitril

Die Quantenausbeute des Verschwindens des Sulfoxids ist innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig vom Dienzusatz. Dies weist auf einen Zustand mit Singulettcharakter, von dem aus die α -Spaltung erfolgt.

Methan und Toluol nehmen dagegen mit steigender Dienkonzentration ab. Im Widerspruch zu obiger Feststellung würde dies auf einen Triplettmechanismus für die α -Spaltung hinweisen. Hier zeigen sich weitere erhebliche Nachteile des 1.3.-Pentadiens als Triplettlöcher, die offenbar mit dem Auftreten von Radikalen zusammenhängen und die die Aussagekraft solcher Löschversuche ganz wesentlich mindern. Das

Dien verschwindet unter den Belichtungsbedingungen. Es muß an Folgereaktionen beteiligt sein, ohne daß zusätzliche Produkte gaschromatographisch nachweisbar wären. Vermutlich wirkt das Dien als Radikalfänger, wodurch es selbst polymerisiert. Dadurch werden die primär gebildeten Radikale (Methyl- bzw. Toly1-) dem Nachweis als Methan bzw. Toluol entzogen (siehe Kap. 2.2.5). Aus einer Verringerung der Ausbeuten dieser Produkte durch den Dienzusatz kann also nicht auf einen Triplettmechanismus geschlossen werden.

Methyl-p-tolylsulfid und p-Kresol nehmen mit steigender Dienkonzentration zu. Aus den Umsatz-Zeit-Kurven für diese Produkte (Abb. 2-10) wurde abgeleitet, daß sich Sulfid und p-Kresol unter den Belichtungsbedingungen weiter umsetzen. Diese Reaktion könnte durch das 1.3.-Pentadien gelöscht werden, wodurch die erhöhte Ausbeute dieser Produkte erklärbar ist.

Löschung mit molekularem Sauerstoff

Alle beschriebenen Photolysen wurden unter Sauerstoffausschluß durchgeführt, da die Sättigungskonzentration von Sauerstoff in organischen Lösungsmitteln von ca. 0.002 Mol/l (10) durchaus ausreicht, um praktisch quantitativ Triplets zu löschen. Belichtet man eine 0.02 molare Lösung von Methyl-p-tolylsulfoxid in Acetonitril gesättigt mit Sauerstoff, so wird eine zusätzliche Reaktion beobachtet. Es entsteht neben den bereits beschriebenen Produkten das Methyl-p-tolylsulfon mit einer Quantenausbeute von 0.006. Das Methyl-p-tolylsulfid wird dagegen praktisch nicht mehr gebildet. Die Ergebnisse zeigt Tab. 2-4

Tab. 2-4 Photolyse von Methyl-p-tolylsulfoxid bei 254 nm
in Gegenwart von molekularem Sauerstoff

c_{O_2}	Φ^0 / Φ^{O_2}			
	SO-Umsatz	Toluol	Me-S-Tol	p-Kresol
0	1	1	1	1
gesättigt 1 at	0.73	1.2	11	1.4

Srinivasan-Griffin-Reaktor; 30°C; 10 ml Lösung;
eine Stde. belichtet; $c_{SO} = 0.02$ Mol/l

Der erhöhte Sulfoxidumsatz kann mit der Oxidation des angeregten Sulfoxids durch Sauerstoff erklärt werden. Es muß sich um eine Photooxidation handeln, weil ohne Licht Methyl-p-tolylsulfoxid gegenüber Sauerstoff völlig stabil ist.

Ebenso kann das fast völlige Ausbleiben des Sulfids durch eine Reoxidation von zunächst gebildetem Sulfid unter den Belichtungsbedingungen erklärt werden.

Die Löschversuche mit 1.3.-Pentadien und Sauerstoff lassen wegen der offensichtlichen Folgereaktionen, die der Löscher mit den Reaktionsprodukten eingehen kann, keinen eindeutigen Ausschluß der Beteiligung des Triplettzustandes zu. Da die beobachteten Effekte jedoch relativ klein sind — eine 1.3.-Pentadienkonzentration von $\sim 10^{-2}$ Mol/l hätte ausreichen sollen, um einen langlebigen Triplettzustand des Sulfoxids und damit jede Produktbildung praktisch quantitativ zu löschen — ist es vermutlich doch ausschließlich der Singulettzustand des Methyl-p-tolylsulfoxids, von dem aus die α -Spaltung erfolgt. Derselbe Schluß wird auch aus den Sensibilisierungsversuchen mit Benzol gezogen (Kap. 2.3.2).

2.2.4.2 Mechanismus der Inversion bei 254 nm

Bei der Anregung des Methyl-p-tolylsulfoxids mit 300 nm-Strahlung konnte aus dem Fehlen jeglicher Reaktionsprodukte aus einer α -Spaltung geschlossen werden, daß die Racemisierung nicht über eine Rekombination von primär gebildeten Radikalen verläuft. Da bei der Anregung des Sulfoxids mit 254 nm-Strahlung nun offenbar ein zweiter höher angeregter Singulettzustand erreicht wird, aus dem der Zerfall erfolgt, muß die Frage nach der Rolle der Käfigrekombination von Radikalen bei der Racemisierung erneut beantwortet werden.

Eine Kombination der Radikale aus der α -Spaltung sollte, wie schon in Kap. 2.2.2.1 dargelegt, sowohl über den Schwefel als auch über den Sauerstoff der Sulfinylgruppe erfolgen können. Die Sauerstoffkombinationsprodukte, die Sulfensäureester, sollten weiter zerfallen und Methanol bzw. p-Kresol bilden (vgl. Gl. 2-9 und 2-10, S. 17).

Methanol wird unter keinen Bedingungen gebildet (Nachweisgrenze $\leq 10^{-7}$ Mol/ml). Die Kombination eines einmal gebildeten Methylradikals mit einem Sulfinylradikal ist offenbar keine bevorzugte Reaktion. Auch bei der Photolyse anderer Sulfoxide wurde diese bemerkenswerte Tatsache gefunden. So konnte weder bei der Photolyse des Dimethylsulfoxids (10) noch bei der Photolyse des Methylisopropylsulfoxids bzw. Methyl-

t-butylsulfoxids Methanol nachgewiesen werden. Bei letzteren entstehen dagegen Isopropanol bzw. t-Butanol (17). Entsprechend wurde mit Methyl-p-tolylsulfoxid auch p-Kresol gefunden.

Die offensichtliche Sonderstellung des Methylradikals kann mehrere Gründe haben.

1. Die Rekombination des Sulfinylradikals mit dem Methylradikal benötigt im Gegensatz zur Rekombination von Kohlenstoffradikalen eine Aktivierungsenergie. Dadurch könnte die Diffusion des Methylradikals aus dem Lösungsmittelkäfig sehr viel schneller werden als die Rekombinationsreaktion.

2. Das Methylradikal kann als ein Teilchen, das kleiner ist als die Lösungsmittelmoleküle der Käfigwand, diese sehr viel leichter durchbrechen als dies dem größeren Tolyradikal möglich ist.

3. Die Wasserstoffabstraktion vom Lösungsmittel (also auch von den Lösungsmittelmolekülen der Käfigwand) ist beim Methylradikal vor anderen Reaktionen bevorzugt.

4. Die Sulfensäureesterbildung verläuft nicht über einen Spaltungs-Rekombinations-Mechanismus, sondern über eine Wanderung des Tolyrestes bzw. des Methylrestes in einem angeregten Sulfoxid vom Schwefel zum Sauerstoff. Wie bereits im Massenspektrum beobachtet, könnte die Methylgruppe sehr viel schlechter wandern als die Tolygruppe.

Das Ausmaß der Rekombination von Radikalen im Lösungsmittelkäfig sollte von der Viskosität des Lösungsmittels abhängen. Je zäher das Lösungsmittel ist, umso langsamer zerfallen die Primärkäfige durch Diffusion. Zwei geminale Radikale sind deshalb in einem viskoserem Medium länger in einem Käfig nächste Nachbarn als in einem weniger viskosen Medium. Dadurch sollte die Wahrscheinlichkeit der Rekombination ansteigen.

In Tab. 2-5 sind die Quantenausbeuten der Photolyse von Methyl-p-tolylsulfoxid in Lösungsmitteln verschiedener Viskosität angegeben. Das Verhältnis der Quantenausbeuten von Toluol zu p-Kresol nimmt mit steigender Viskosität des Lösungsmittels stark ab. Dies kann qualitativ durch einen Käfigeffekt bei der Sulfensäureesterbildung erklärt werden. Das Tolyradikal diffundiert in Decalin langsamer aus dem Primärkäfig als in Acetonitril, wodurch die Kombinationsrate mit dem Sulfinylradikal erhöht wird. Dies kann auch als Hinweis angesehen werden, daß der Sulfensäureester durch Kombination zweier Radikale und nicht durch Wanderung des Tolyrestes im angeregten Sulfoxid entsteht.

Tab. 2-5 Abhängigkeit der Quantenausbeuten der Photolyse von Methyl-p-tolylsulfoxid ($\lambda_{\text{ex.}} = 254 \text{ nm}$)
von der Viskosität des Lösungsmittels bei 30°C

	$\eta(\text{cP}; 20^\circ\text{C})$	Φ_V	Φ_M	Φ_T	Φ_K	Φ_{RS}	Φ_{RS}/Φ_α	Φ_{RS}/Φ_V	Φ_T/Φ_K	Φ_{RS}/Φ_T	Φ_{RS}/Φ_M
Acetonitril	0.345	0.050	0.023	0.017	0.001	0.25	6	5	17	14.7	10.8
Cyclohexan	0.98	0.056	0.023	0.009	0.002	0.24	8	4.5	4.5	26.6	10.4
tr-Decalin	2.13	0.035	0.014	0.006	0.003	0.14	7	4	2	23	10
cis-Decalin	3.38	0.024	0.014	0.005	0.002	0.12	6	5	2.5	24	8.6

Srinivasan-Griffin-Reaktor; jeweils in 10 ml entgaster Lösung; 1 Stde. Belichtungszeit

Φ_V Quantenausbeute Verschwinden des Sulfoxids

Φ_M " Methan

Φ_T " Toluol

Φ_K " p-Kresol

Φ_{RS} " Inversion

Φ_α " Summe der α -Spaltung (Methan + Toluol + p-Kresol)

Für die Inversionsreaktion kann dagegen kein Käfigeffekt gefunden werden. Wie ein Blick in Tab. 2-5 zeigt, nimmt zwar die Quantenausbeute des Sulfoxidumsatzes vom Acetonitril zum Decalin hin ab, aber ebenso nimmt die Quantenausbeute der Inversion ab, so daß das Verhältnis beider Größen im Rahmen der Meßgenauigkeit vom Lösungsmittel unabhängig ist. Die Inversion der Sulfinylgruppe muß also auch bei 254 nm über ein Umklappen der Sulfinylpyramide und nicht über eine Spaltung mit anschließender Rekombination verlaufen. Die Rekombination des Methylradikals kann vermutlich wegen Punkt 2 und 3 (S. 34) ganz vernachlässigt werden. Die Rekombination des Tolylnadikals am Schwefel liefert offenbar einen so kleinen Beitrag zur Gesamtracemisierung, daß die Erhöhung der Rekombinationsrate und damit der Inversionsquantenausbeute bei Erhöhung der Viskosität des Lösungsmittels gegenüber den anderen Effekten, die eine Abnahme der Inversionsquantenausbeute bewirken und die im Anschluß zu behandeln sind, nicht ins Gewicht fällt.

Aus den bisher erarbeiteten Gesichtspunkten wird nun ein Reaktionsschema für Methylp-tolylsulfoxid abgeleitet. In Abb. 2-13 sind neben dem Grundzustand (R- bzw. S-Sulfoxid) die beiden Anregungszustände $^1(\pi, \pi^*)$ und $^1(n, \pi^*)$ eingezeichnet. Sie sollten nach dem Franck-Condon-Prinzip ausgehend vom R-Sulfoxid durch direkte Anregung unter Erhaltung der Chiralität erreicht werden (vertikaler Übergang).

Durch Absorption von Strahlung der Wellenlänge 300 nm kann gerade noch $^1(\pi, \pi^*)$ besetzt werden. Die Anregungsenergie ist vornehmlich im Toluolrest 'konzentriert'. Von hier aus erfolgt ausschließlich ein strahlungsloser Übergang zum Grundzustand mit k_R unter Erhaltung und mit k_S unter Inversion der Konfiguration der Sulfinylgruppe. Die Quantenausbeute der Inversion ergibt sich daraus zu (vgl. Kap. 2.2.2)

$$\Phi_{RS}^{300} = \frac{k_S}{k_R + k_S} \quad (2-13)$$

Mit dem gemessenen Wert für $\Phi_{RS}^{300} \approx 0.1$ kann das Verhältnis $k_R : k_S = 9 : 1$ bestimmt werden.

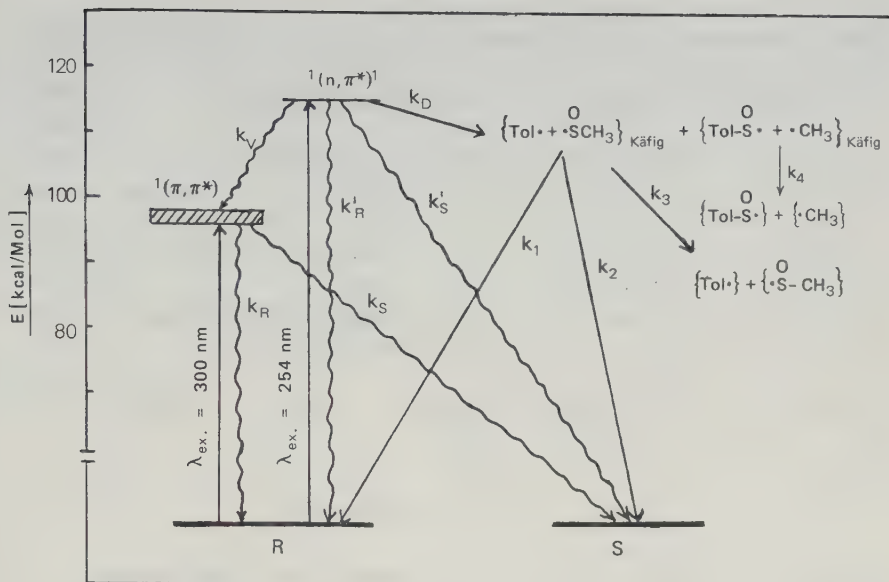


Abb. 2-13 Schematische Darstellung der Reaktionen von Methyl-p-tolylsulfoxid bei Belichtung

R = Grundzustand von R-Methyl-p-tolylsulfoxid

S = Grundzustand von S-Methyl-p-tolylsulfoxid

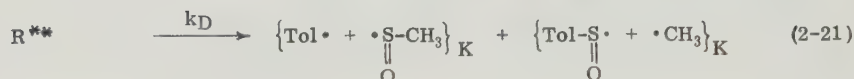
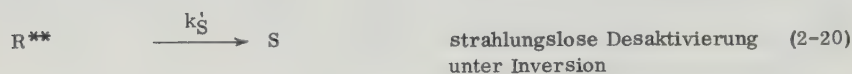
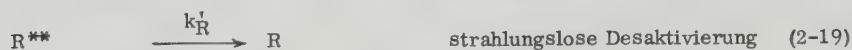
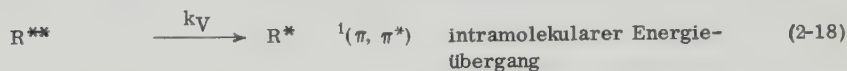
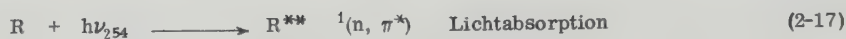
Durch Absorption von Strahlung der Wellenlänge 254 nm wird der $^1(n, \pi^*)$ -Zustand, der in der Sulfinylgruppe lokalisiert ist, besetzt. Da jedoch in der benachbarten Tolygruppe ein um 16 kcal/Mol niedriger liegender Anregungszustand existiert, muß ein intramolekularer Energieübergang vom $^1(n, \pi^*)$ zum $^1(\pi, \pi^*)$ -Zustand angenommen werden.

Die Rückkehr eines Moleküls vom $^1(n, \pi^*)$ -Zustand in den Grundzustand (R bzw. S) kann auf zwei Wegen erfolgen:

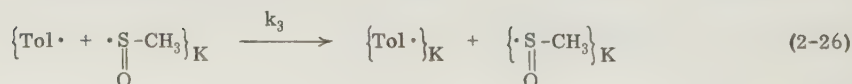
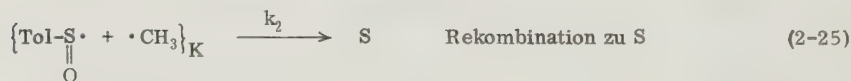
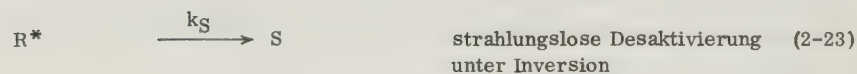
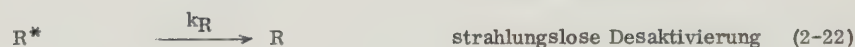
1. strahlungslose Desaktivierung, wobei vom $^1(n, \pi^*)$ -Zustand der R- bzw. S-Grundzustand erreicht wird.

2. α -Spaltung in Radikale und anschließende Rekombination im Lösungsmittelkäfig zum R- bzw. S-Grundzustand.

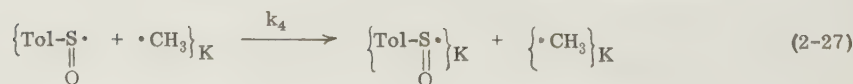
Folgende Reaktionsschritte werden deshalb bei der Photolyse bei 254 nm angenommen:



α -Spaltung



Zerfall des Primärkäfigs



Zerfall des Primärkäfigs

Unter Annahme von stationären Zwischenproduktkonzentrationen lassen sich aus dem kinetischen Schema die Quantenausbeuten der Inversion und der α -Spaltung ableiten. Man erhält:

für die Inversion $R \longrightarrow S$

$$\Phi_{RS}^{254} = \frac{k'_S}{\Sigma k_i} + \frac{k_V}{\Sigma k_i} \cdot \Phi_{RS}^{300} + \frac{k_D}{\Sigma k_i} \cdot \frac{k_2}{k_1 + k_2 + k_3 + k_4} \quad (2-28)$$

für die α -Spaltung

$$\Phi_{\alpha}^{254} = \frac{k_D}{\Sigma k_i} \cdot \frac{k_3 + k_4}{k_1 + k_2 + k_3 + k_4} \quad (2-29)$$

$$\text{mit} \quad \Sigma k_i = k_V + k'_R + k'_S + k_D \quad (2-30)$$

$$\Phi_{RS}^{300} = \frac{k_S}{k_R + k_S} \quad (2-31)$$

Für das Verhältnis der beiden Quantenausbeuten ergibt sich daraus:

$$\frac{\Phi_{RS}^{254}}{\Phi_{\alpha}^{254}} = \frac{k_1 + k_2 + k_3 + k_4}{k_3 + k_4} \cdot \left(\frac{k'_S}{k_D} + \frac{k_V}{k_D} \Phi_{RS}^{300} \right) + \frac{k_2}{k_3 + k_4} \quad (2-32)$$

Die Erhöhung der Viskosität des Lösungsmittels hat nun zur Folge, daß der primäre Lösungsmittelkäfig langsamer zerfällt, d.h. daß k_3 und k_4 im viskoserem Lösungsmittel kleiner werden. Damit sollte aber Φ_{RS}^{254} bei Viskositätszunahme größer werden, da in Gl. 2-28 k_3 und k_4 nur im Nenner stehen. Dagegen sollte Φ_{α}^{254} kleiner werden; k_3 und k_4 stehen hier zwar im Zähler und im Nenner, aber eine Änderung von k_3 und k_4 wirkt sich hier im Zähler stärker aus als im Nenner. Das Verhältnis der Quantenausbeuten $\Phi_{RS}^{254} / \Phi_{\alpha}^{254}$ sollte bei Abnahme von k_3 und k_4 stark zunehmen.

Wie ein Blick in Tab. 2-5 zeigt, nimmt zwar Φ_{α}^{254} mit steigender Viskosität des Lösungsmittels ab, aber ebenso wird Φ_{RS}^{254} kleiner, so daß die Verhältnisse der Quanten-

ausbeuten nahezu konstant bleiben. Dies ist aber mit der Kinetik nur vereinbar, wenn man annimmt, daß k_1 und k_2 sehr klein sind gegenüber k_3 und k_4 . Die Rekombination der Primärradikale kann also keinen wesentlichen Beitrag zur Racemisierung leisten. Sie erfolgt auch bei 254 nm vom $^1(n, \pi^*)$ -Zustand über eine pyramidale Inversion.

Die Ansätze für die Quantenausbeuten lassen sich dann vereinfachen. Mit $k_1 + k_2 \ll k_3 + k_4$ ergibt sich

$$\Phi_{RS}^{254} = \frac{k'_S}{\Sigma k_i} + \frac{k_V}{\Sigma k_i} \cdot \Phi_{RS}^{300} \quad (2-33)$$

$$\Phi_{\alpha}^{254} = \frac{k_D}{\Sigma k_i} \quad (2-34)$$

$$\frac{\Phi_{RS}^{254}}{\Phi_{\alpha}^{254}} = \frac{k'_S}{k_D} + \frac{k_V}{k_D} \cdot \Phi_{RS}^{300} \quad (2-35)$$

Die vorher beschriebene Beobachtung der Abnahme aller Quantenausbeuten im viskosen Lösungsmittel kann auf zwei verschiedenen Effekten beruhen.

1. Durch die erhöhte Viskosität des Lösungsmittels wird der strahlungslose Übergang vom $^1(n, \pi^*)$ - in den $^1(\pi, \pi^*)$ -Zustand gefördert, d.h. k_V wird größer. Wie man sehr leicht sehen kann, muß dann Φ_{α}^{254} mit größer werdendem k_V abnehmen, da k_V im Nenner des Ausdrucks auftritt. Ebenso nimmt auch Φ_{RS}^{254} ab, da in $k'_S/\Sigma k_i$ wiederum k_V im Nenner steht und dieses Glied zum Wert der Quantenausbeute mehr beiträgt als $\Phi_{RS}^{300} \cdot k_V/\Sigma k_i$. (Da $\Phi_{RS}^{300} \approx 0.1$ und $k_V/\Sigma k_i < 1$ sind, ist das Produkt aus beiden < 0.1). Nach dieser Überlegung sollte allerdings das Verhältnis der Quantenausbeuten mit größer werdendem k_V ansteigen. Solange jedoch in Gl. 2-35 k'_S und k_V von vergleichbarer Größenordnung sind, fällt hier das zweite Glied gegenüber dem ersten nicht ins Gewicht. Der dann erwartete geringe Anstieg des Verhältnisses der Quantenausbeuten könnte innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungsmethode unbemerkt bleiben.

2. Sowohl bei der Inversion als auch bei der Spaltung von Bindungen wird die Lage von Atomen gegeneinander verändert. Es ist deshalb denkbar, daß die Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionen von der Zähigkeit des Lösungsmittels beeinflusst

werden können. Bei Viskositätserrhöhung sollten k'_S und k_D abnehmen. Da diese Geschwindigkeitskonstanten jeweils im Zähler des entsprechenden Ausdrucks für die Quantenausbeuten stehen, wird dadurch der Wert dieses Ausdrucks verringert. Das Verhältnis der Quantenausbeuten kann dagegen unbeeinflusst bleiben, da hier k'_S im Zähler und k_D im Nenner steht, so daß sich die Änderungen von beiden gerade kompensieren können.

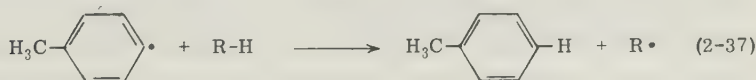
Über keinen dieser Effekte wurde bisher in der Literatur berichtet. Eine Klärung der beiden Alternativen muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

2.2.5 Reaktionen der durch α -Spaltung gebildeten Radikale außerhalb des Primärkäfigs

Im vorangehenden Kapitel wurde dargelegt, daß Käfigrekombinationen bei der Photolyse von Methyl-p-tolylsulfoxid keine bedeutende Rolle spielen können. Hier soll nun dargelegt werden, wie aus den durch α -Spaltung gebildeten Radikalen die beobachteten Produkte entstehen.

2.2.5.1 Methyl- und Tolylnadikal

Beide Radikale abstrahieren vom Lösungsmittel ein Wasserstoffatom und bilden Methan bzw. Toluol.



Die Cyanomethylradikale leiten die Polymerisation des Lösungsmittels ein (40); die Cyclohexylradikale dimerisieren. Die Photolyse in Cyclohexan liefert daher Bicyclohexyl als ein Hauptprodukt.

Beide Wasserstoffabstraktionen sollten glatt verlaufen, da die durch die Bildung der neuen CH-Bindung freiwerdende Energie größer ist als die CH-Bindungsenergie des Lösungsmittels. Folgende Bindungsenergien (entnommen aus 41) veranschaulichen die Zusammenhänge.

	$D_{(C-H)}$
Methan CH_3-H	104 kcal/Mol
Benzol $Ph-H$	112 "
Acetonitril $NCCH_2-H$	86 "
Cyclohexan $C_6H_{11}-H$	94 "

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion



beträgt in der Gasphase $20 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$ (42). Es stellt sich deshalb die Frage, warum es offenbar auch keine Rekombination solvenzgetrennter Radikale gibt. Von Methylradikalen ist bekannt, daß sie praktisch diffusionskontrolliert zu Äthan dimerisieren (43).

Trotzdem wird Äthan allenfalls in Spuren gefunden. Ditolyl, das Dimerisierungsprodukt der Tolyradikale, konnte nicht gefunden werden. Der Grund liegt wahrscheinlich in der extrem niedrigen Konzentration der Radikale bei Photolysen. Die Stationärkonzentration der Methylradikale bei der Photolyse von Dimethylsulfoxid wurde auf 10^{-10} Mol/l geschätzt (10).

Aus demselben Grund dürften auch Rekombinationen solvenz-getrennter Methylradikale mit Sulfinylradikalen unwahrscheinlich sein, obwohl letztere auf Grund ihrer höheren Stabilität eine größere Stationärkonzentration als Methyl- und Tolyradikal haben sollten.

Ebenso spielen Additionen von Radikalen an oder Wasserstoffabstraktionen vom Sulfoxid keine Rolle. Die Quantenausbeute des Verschwindens des Sulfoxids ist nur um 0,009 größer als die Summe der beiden α -Spaltungen. So werden in Acetonitril ca. 80% des verschwundenen Sulfoxids als Produkte der α -Spaltung gefunden. Werden dagegen die Wasserstoffdonoreigenschaften des Lösungsmittels schlechter, so sinkt dieser Anteil auf ca. 60-70% ab.

2.2.5.2 Sulfinylradikale

Über Sulfinylradikale sind in der Literatur nur spärliche Informationen vorhanden (44). Die Reaktionen des Methylsulfinylradikals wurden im Rahmen der Photolyse von Dimethylsulfoxid beschrieben (10-13).

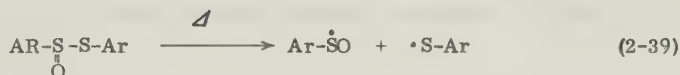
Arylsulfinylradikale sind relativ stabile Verbindungen, stabiler als die entsprechenden Thiyl- und Sulfonylradikale. Das freie Elektron soll aber nur über Schwefel und Sauerstoff delokalisiert sein, nicht über den Aromaten (44).

Drei Reaktionsmöglichkeiten stehen auch den Sulfinylradikalen prinzipiell offen:

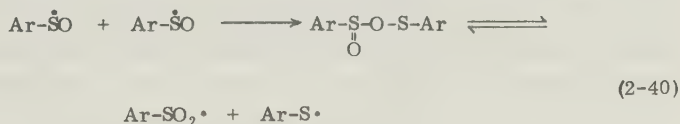
1. Addition an π -Systeme
2. Dimerisierung bzw. Reaktion mit einem anderen Radikal
3. Wasserstoffabstraktion

Die Addition an Olefine wurde für eine Reihe von Arylsulfinylradikalen ausgeschlossen (45,46). Ebenso wurde nichts über Additionen an Aromaten berichtet. Die meisten Untersuchungen über Sulfinylradikale wurden in Xylol durchgeführt. Es findet sich aber kein Hinweis auf eine Radikaladdition an das Lösungsmittel. Vermutlich geht auch das Methylsulfinylradikal keine Addition an Benzol ein.

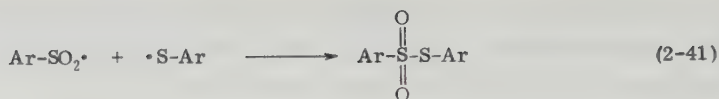
Die Dimerisierung zweier Sulfinylradikale wird umso wahrscheinlicher je stabiler diese sind. Auf Grund von Markierungsexperimenten bei der thermischen Zersetzung von p-Tolytoluolthiolsulfinat in Benzol (Gl. 2-39) werden folgende Reaktionsmöglichkeiten diskutiert (46):



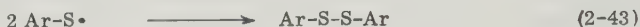
Die Sulfinylradikale sollen zu einem gemischten Sulfin-sulfensäureanhydrid dimerisieren, das wieder zerfällt zu Arylsulfonyl- und Arylthiylradikalen.



Die Rekombination dieser Radikale im Lösungsmittelkäfig führt zum Thiolsulfinat. Sulfonylradikale, die den Käfig verlassen, können mit dem Lösungsmittel zur Sulfin-säure abreagieren (47,48).



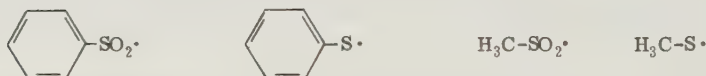
Die Thiylradikale können nur von sehr guten Donatoren ein Wasserstoffatom abstrahieren (49). Es entstehen deshalb im wesentlichen Disulfide.



Die Dimerisierung von Sulfonylradikalen führt schließlich zur Sulfonsäure.



Die Photolyse von Methyl-p-tolylsulfoxid liefert zwei Sulfinylradikale (Gl. 2-21), aus denen gemäß Gl. 2-40 folgende Radikale entstehen können:



Jedes dieser Radikale kann mit jedem anderen Radikal kombinieren, was dann zu der beobachteten Vielfalt von Produkten führt. Auch Additionen dieser Radikale an π -Bindungen wurden in der Literatur beschrieben (44). Dazu kommt ein weiterer Umstand, der die Aufklärung der Reaktionen fast unmöglich macht. Wegen der geringen Quantenausbeute der α -Spaltung ist eine lange Belichtungszeit erforderlich, um zu analytisch erfassbaren Mengen an Produkten zu kommen. Dies birgt die Gefahr, daß auch die Produkte teilweise photolysiert werden. Sowohl Thiolsulfonate (50) als auch Disulfide (49, 51) sind thermisch und photochemisch labil und zerfallen unter anderem wieder in die Radikale, aus denen sie gebildet wurden.

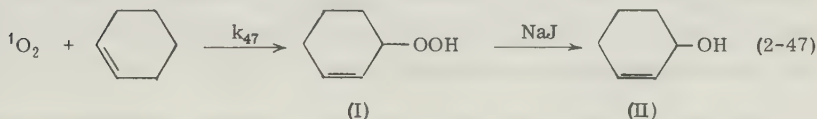
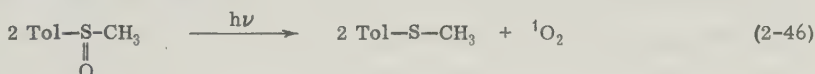
Schließlich können sich die photochemischen Primärprodukte in thermischen Folgereaktionen weiter umsetzen. Von Sulfen- bzw. Sulfinsäuren ist bekannt, daß sie durch

Sulfoxide zur Sulfonsäure oxidiert werden können (52).



2.2.6 Weitere Reaktionsmöglichkeit der Sulfinylgruppe

In den vorangehenden Kapiteln wurden Inversion und α -Spaltung am Beispiel des Methyl-p-tolylsulfoxids beschrieben. Während diese Untersuchungen im Gang waren, erschien eine Arbeit, in der die Desoxygenierung von Methyl-p-tolylsulfoxid und drei anderen Diarylsulfoxiden beschrieben wurde (53). Nach Auffassung der Autoren sollte hierbei aus zwei Sulfoxidmolekülen Singulett-Sauerstoff gebildet werden, der in einer Enreaktion mit Cyclohexen abgefangen wird. Das Cyclohexenylhydroperoxid (I) wurde mit Natriumjodid zu Cyclohexen-(2)-ol-(1) (II) reduziert und als Nachweis für die Bildung von Singulett-Sauerstoff betrachtet.



Eine solche Reaktion ist aus folgenden Gründen ausgeschlossen:

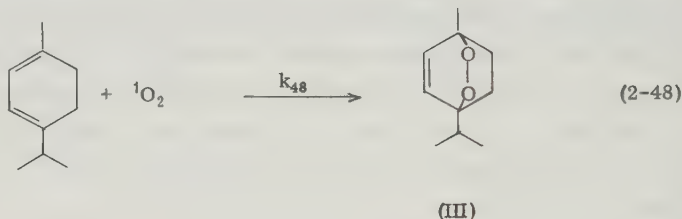
1. Die Schwefel-Sauerstoff-Bindung ist in Sulfoxiden nach der CH- und der CC-Bindung die stabilste im Molekül (s. Kap. 2.1.1). Alle bisherigen Ergebnisse deuten nur auf eine Spaltung der CS-Bindung im photochemischen Primärschritt, die die niedrigste Bindungsenergie in Sulfoxiden hat.

2. Molekularer Sauerstoff wurde in keiner Photolyse der von uns untersuchten Sulfoxide entdeckt.

3. Singulett-Sauerstoff kann nach Gl. 2-46 sicher nur durch Reaktion eines elektronisch angeregten Sulfoxids mit einem Sulfoxid im Grundzustand gebildet werden. Eine solche Reaktion wurde nur bei hohen Sulfoxidkonzentrationen gefunden und führt unter Disproportionierung zum Sulfid und zum Sulfon (10,13).

4. Cyclohexen reagiert auch mit Sauerstoff im Tripletgrundzustand zu Cyclohexenylhydroperoxid (I), das unter anderem zu Cyclohexenol (II) weiterreagiert (54,55). Die Bildung von Cyclohexenol ist also kein Beweis für das Auftreten von Singulett-sauerstoff.

Um die Bildung von Singulett-sauerstoff aus elektronisch angeregtem Sulfoxid eindeutig auszuschließen, wurde Methyl-p-tolylsulfoxid bzw. Tetrahydrothiophenoxid in Gegenwart von α -Terpinen belichtet. Diese Verbindung reagiert mit Singulett-sauerstoff in hohen Ausbeuten zu Ascaridol (III) (56).



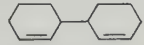
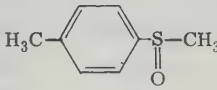
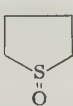
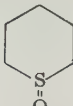
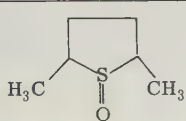
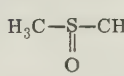
Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Singulett-sauerstoff mit α -Terpinen (k_{48}) und mit Cyclohexen (k_{47}) verhalten sich wie 8700 : 1 (57). Das α -Terpinen ist für das Abfangen von Singulett-sauerstoff viel besser geeignet als Cyclohexen. Trotzdem konnte weder bei der Photolyse von Methyl-p-tolylsulfoxid noch von Tetrahydrothiophenoxid Ascaridol gefunden werden, so daß ein Singulett-sauerstoffmechanismus mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann.

Auch die Photolysen einer Reihe von Sulfoxiden in Cyclohexen belegen klar, daß weder Singulett- noch Triplettsauerstoff am Reaktionsgeschehen beteiligt ist. Die Belichtung von Methyl-p-tolylsulfoxid in Cyclohexen unter sorgfältigem Ausschluß des Luftsauerstoffes ergaben folgende Befunde:

1. Das Sulfoxid reagiert in Cyclohexen ähnlich wie in den anderen untersuchten Lösungsmitteln. Auch die Abhängigkeit der Quantenausbeute der α -Spaltung von der Energie des eingestrahlten Quants wurde hier wiedergefunden.

2. Zusätzlich zu den in Kap. 2.2.3 beschriebenen Produkten wird hier unabhängig von der eingestrahlten Wellenlänge 3.3'-Bicyclohexenyl und Cyclohexenol (II) gefunden, ohne daß ein Peroxid gaschromatographisch oder mit Kaliumjodid-Stärke-Papier nachweisbar wäre. Die Ausbeuten der beiden Produkte zeigt folgende Tabelle.

Tab. 2-6 Photolyse von Sulfoxiden in Cyclohexen; Ausbeute/min
an Cyclohexenol und Bicyclohexenyl

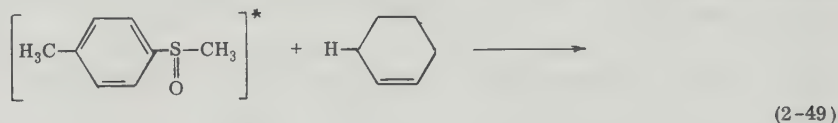
Sulfoxid	$\lambda_{\text{ex.}}$ nm	Filter	Ausbeute	
			 [10 ⁻⁷ Mol/min]	 [10 ⁻⁷ Mol/min]
	300	Pyrex	1.7	2.6
	300	Quarz	3.3	5.6
	254	Quarz	2.5	3.3
	254	Quarz	4.8	+
	254	Quarz	+	4.4
	254	Quarz	5.0	2.5
	254	Quarz	0.2	3.3

Srinivasan-Griffin-Reaktor 16 Hg-Niederdrucklampen
30°C; jeweils in 10 ml Lösung; + $\hat{=}$ Nachweis in Spuren

Neben den beiden Folgeprodukten des Cyclohexens wurde in allen Fällen das entsprechende Sulfid gefunden. Daneben ergeben Methyl-p-tolylsulfoxid und Dimethylsulfoxid Methan bzw. Toluol als Produkte der α -Spaltung.

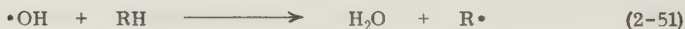
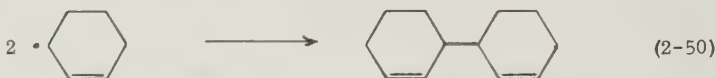
Die Bildung von Cyclohexenol und Bicyclohexenyl wurde schon früher bei der Photolyse eines ungesättigten cyclischen Sulfoxids in Cyclohexen entdeckt (58). Danach soll ein angeregtes Sulfoxidmolekül vom Lösungsmittel ein Wasserstoffatom abstrahieren.

Solche Reaktionen wurden schon mehrfach in Photoreaktionen von Sulfoxiden in Betracht gezogen (15,16,59).



Im Lösungsmittelkäfig kann das Hydroxylradikal auf das Cyclohexenylradikal übertragen werden.

Wenn der Käfig vorher zerfällt, kann das Cyclohexenylradikal zu Bicyclohexenyl dimerisieren, während das andere Radikal zum Sulfid und Hydroxylradikal zerfällt, das schließlich Wasser ergibt.



2.3 Sensibilisierte Photolyse von Methyl-p-tolylsulfoxid

Ein wichtiges Ergebnis der direkten Photolyse von Methyl-p-tolylsulfoxid war die Abhängigkeit der Quantenausbeute der Inversion der Sulfinylgruppe bzw. der α -Spaltung von der Energie des eingestrahlten Photons. Diese Abhängigkeit wurde mit der Existenz von zwei offenbar nur schwach in Wechselwirkung stehenden Anregungszuständen im Sulfoxid begründet (Abb. 2-4).

Wenn diese Auffassung richtig ist, sollte sich auch eine ähnliche Abhängigkeit der Quantenausbeuten von der Singulettenergie des Sensibilisators aufstellen lassen. Darüber hinaus können Sensibilisierungsversuche weiteren Aufschluß über die Multiplizität des reagierenden angeregten Zustandes geben. Schließlich kann aus der Abnahme der

Fluoreszenzlöschkonstanten mit sinkender Sensibilisatorenergie auf die Singulettanregungsenergie $E_S(0-0)$ des Sulfoxids geschlossen werden.

2.3.1 Auswahl der Sensibilisatoren

Der unterste angeregte Singulettzustand von Methyl-p-tolylsulfoxid ($E_S(0-0)$) hat einen Energieinhalt von ca. 97 kcal/Mol (Kap. 2.1.5), während die energetische Lage des Triplettzustandes sehr unsicher ist. Für Methyl-p-bromphenylsulfoxid haben COOKE und HAMMOND (7) $E_T = 80$ kcal/Mol gefunden. Dagegen wurde in einer älteren Arbeit (60) E_T zwischen 53 und 61 kcal/Mol angegeben. Unter der Annahme, daß die durch elektronisch angeregtes Methyl-p-tolylsulfoxid sensibilisierte cis-trans-Isomerisierung von 1,3-Pentadien eine Triplettreaktion wäre, erhielte man $E_T \approx 55$ kcal/Mol (siehe Kap. 2.2.2.3).

Sensibilisatoren mit einer Singulettenergie $E_S > 100$ kcal/Mol sollten also ihre Anregungsenergie diffusionskontrolliert auf das Sulfoxid übertragen können, während die Sensibilisatoren mit $E_S < 95$ kcal/Mol ihre Energie nur noch mit relativ kleinen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten übertragen sollten. Liegt nun im Gegensatz zu unseren bisherigen Ergebnissen bei der Sensibilisierung ein Triplettmechanismus vor, so sollten die Sensibilisatoren bis zu einer $E_T = 80$ bzw. 55 kcal/Mol ihre Energie diffusionskontrolliert übertragen können.

Folgende (π, π^*)- bzw. (n, π^*)-Sensibilisatoren wurden für die Untersuchungen ausgewählt.

Tab. 2-7 Singulett- und Triplettenergie der verwendeten Sensibilisatoren

Sensibilisator	E _S kcal/Mol	τ_S 10 ⁻⁹ sec.	E _T kcal/Mol
(π , π^*)			
Benzol	110	30	84.3
Toluol	106	34	82.5
Durol	103	29 +)	80.0
Indol	99.3	5	
Fluoren	95	10	68
Naphthalin	92	78 ++)	60.9
1-Methylnaphthalin	90	67	59.6
2-Methylnaphthalin	89.5	59	60.8
Acenaphthen	88.1	46	59.2
Anthracen	76.3	5	42
(n, π^*)			
Aceton	88		79-82
Carbazol	84.3	15	70.3
Benzophenon	75		69

Die Werte wurden aus 41 entnommen. +) entnommen aus 61

++) entnommen aus 7.

2.3.2 Benzolsensibilisierte Photolyse von Methyl-p-tolylsulfoxid

Diese Belichtungen wurden in Quarzgefäßen in einem photochemischen Reaktor nach Srinivasan ausgeführt, der mit 16 Quecksilberniederdrucklampen ausgerüstet war. Durch die von den Lampen emittierte Quecksilberresonanzlinie bei 253.7 nm wird in Benzol die 1L_b -Bande angeregt. Da das Sulfoxid bei 254 nm selbst stark absorbiert, mußten die Photolysen in Benzol als Lösungsmittel durchgeführt werden. Die Eigenabsorption des Sulfoxids kann trotzdem nicht ganz ausgeschlossen werden. Sie beträgt je nach Konzentration zwischen 0.5 und 20 % des eingestrahnten Lichts. Um Löschreaktionen durch molekularen Sauerstoff zu vermeiden, wurden die Lösungen vor den Belichtungen durch Einfrier-Abpump-Auftau-Kreisläufe vollständig entgast.

2.3.2.1 Produktanalyse und Quantenausbeuten

Es entstehen auch bei der niedrigsten verwendeten Sulfoxidkonzentration die gleichen Produkte wie bei der direkten Anregung mit 254 nm: Methan, Toluol, p-Kresol, Methyl-p-tolylsulfid und Di-p-tolyldisulfid. Daneben tritt p-Methylbiphenyl in beträchtlichen Ausbeuten auf.

p-Toluolsulfonsäure und Methansulfonsäure werden nicht gefunden. Da diese in Benzol schwerlöslich sind, hätten sie aus der Lösung ausfallen und damit leicht nachweisbar sein sollen.

Auch die Racemisierung kann benzolsensibilisiert erfolgen. Sie ist auch hier die Hauptreaktion des Sulfoxids.

Die Quantenausbeuten wurden für alle Produkte und für die Inversion der Sulfinylgruppe in Abhängigkeit von der Sulfoxidkonzentration $[R]$ ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2-8 zusammengestellt.

Wegen der Kleinheit der Werte ist der Fehler der Einzelbestimmung relativ groß. Einen ausgeprägten und damit gut meßbaren Effekt zeigen nur die Quantenausbeuten des Verschwindens und der Inversion des Sulfoxids, die in Abb. 2-14 dargestellt werden.

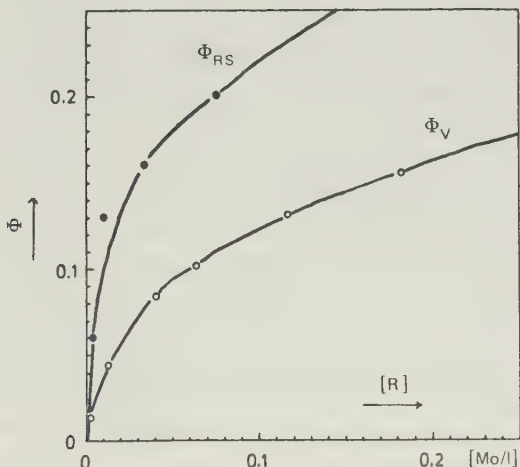


Abb. 2-14 Benzolsensibilisierte Photolyse von Methyl-p-tolylsulfoxid. Abhängigkeit der Quantenausbeute der Inversion (•) und des Verschwindens des Sulfoxids (o) von dessen Konzentration

Tab. 2-8 Quantenausbeuten der benzolsensibilisierten Photolysen
in Abhängigkeit von der Sulfoxidkonzentration

[R] Mol/l	% E	Φ_V	Φ_M	Φ_T	Φ_B	Φ_K	Φ_{Sd}	$\Phi_{R \rightarrow S}$
0.182	21	0.155	0.005	0.0079	0.01	0.008	0.009	-
0.117	15	0.131	0.007	0.0098	0.008	0.01	0.012	-
0.065	9	0.102	0.0098	0.0075	0.0079	0.005	0.0079	-
0.041	6	0.083	0.008	0.006	0.0075	0.005	0.0065	-
0.013	2	0.043	0.0098	0.0079	0.0065	0.002	0.0021	-
0.0031	0.5	0.014	0.0056	0.004	0.005	0.0002	0.0002	-
0.0662	9	-	-	-	-	-	-	0.20
0.0326	5	-	-	-	-	-	-	0.16
0.0118	2	-	-	-	-	-	-	0.13
0.0048	0.5	-	-	-	-	-	-	0.061

Srinivasan-Griffin-Reaktor 10 ml Lösung, Belichtungszeit 1 Stde. für

Produktquantenausbeuten, 1 min für Inversion

[R] Konzentration d. Sulfoxids; % E % Eigenabsorption;

Φ_V Verschwinden des Sulfoxids; Φ_M Methan;

Φ_B p-Methylbiphenyl; Φ_K p-Kresol;

Φ_{RS} Inversion $R \rightarrow S$;

Φ_T Toluol;

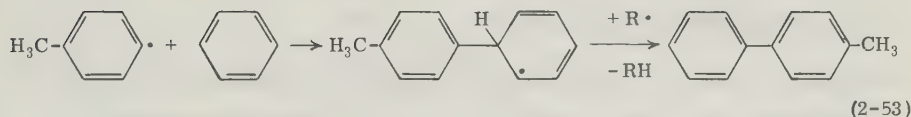
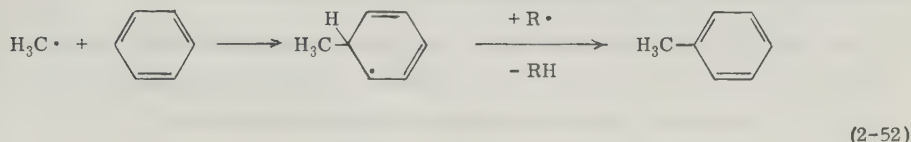
Φ_{Sd} Methyl-p-tolylsulfid;

2.3.2.2 Reaktionen der Radikale in Benzol

Eine Wasserstoffabstraktion von Benzol durch eines der Radikale aus der α -Spaltung sollte wegen der hohen Dissoziationsenergie der C_6H_5-H -Bindung von 112 kcal/Mol (41) ausgeschlossen sein. Es sind nur folgende Radikalreaktionen möglich:

1. Addition an das aromatische π -System des Benzols
2. Wasserstoffabstraktion von einem geeigneten Donor (Sulfoxid etc.)
3. Kombination zweier Radikale

In Benzol reagiert ein wesentlicher Teil der Methyl- und Tolylradikale unter Addition an das π -System.

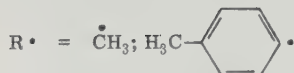


Aus der Bildung des p-Methylbiphenyl geht eindeutig hervor, daß das Additionsprodukt der Radikale an Benzol gegenüber anderen Radikalen als Wasserstoffdonator wirkt.

Aber auch das Sulfoxid muß einem erheblichen Teil der Radikale ein Wasserstoffatom abgeben. Die auf unendliche Sulfoxidkonzentration extrapolierte Quantenausbeute der Inversion Φ_{RS}^0 und der α -Spaltung Φ_{α}^0 der benzolsensibilisierten Photolyse stimmen gut mit den entsprechenden Quantenausbeuten der direkten Photolyse überein (Kap. 2.3.2.4). Dagegen ist die extrapolierte Quantenausbeute des Verschwindens des Sulfoxids Φ_V^0 etwa dreimal größer als die entsprechende Größe der direkten Belichtung in Acetonitril. Dies kann nur bedeuten, daß das Sulfoxid im schlecht dehydrierbaren Benzol zum Wasserstoffdonator wird.



(2-54)



Das p-Methylsulfinylbenzylradikal sollte stabil genug sein, um ausschließlich mit einem anderen Radikal zu kombinieren. Leider konnten solche Produkte gaschromatographisch nicht mehr erfaßt werden. Dagegen liefern Säulen- oder Dünnschichtchromatographie Fraktionen, die immer noch aus vielen Verbindungen bestehen.

Auch die Sulfinylradikale können nur dimerisieren. Eine Addition an Benzol tritt vermutlich nicht ein, da diese Methyl-phenylsulfoxid bzw. Phenyl-p-tolylsulfoxid liefern sollten. Beide Sulfoxide wurden im Produktgemisch jedoch nicht entdeckt.

2.3.2.3 Löschversuche mit 1,3-Pentadien

Benzol sollte auf Grund seiner hohen Singulett- wie Triplettenergie von beiden Zuständen aus Energie unter Bildung des Singulett- bzw. Triplettzustandes von Methyl-p-tolylsulfoxid übertragen können. Eine Unterscheidung zwischen beiden Energieübertragungen ist durch Löschversuche möglich. Wenn die Löschung der benzolsensibilisierten Produktbildung schon durch niedere Dienkonzentrationen bewirkt wird, so ist dies ein guter Hinweis auf eine Triplettenergieübertragung von Benzol auf das Sulfoxid.

Die Lösungen von Methyl-p-tolylsulfoxid in Benzol wurden jeweils eine Stunde in Gegenwart verschiedener Mengen an 1,3-Pentadien belichtet. Die Quantenausbeute der verschiedenen Produkte ohne Dienzusatz dividiert durch die Quantenausbeute mit dem angegebenen Dienzusatz sind in Tab. 2-9 dargestellt.

Tab. 2-9 Löschung der benzolsensibilisierten Photolyse
von Methyl-p-tolylsulfoxid durch 1.3.-Pentadien

[R] Mol/l	[P] Mol/l	Φ_V^o/Φ_V^P	Φ_M^o/Φ_M^P	Φ_T^o/Φ_T^P	Φ_B^o/Φ_B^P	Φ_K^o/Φ_K^P	Φ_{Sd}^o/Φ_{Sd}^P	$\Phi_\alpha^o/\Phi_\alpha^P$
0.041	0.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
0.037	0.002	1.1	0.8	0.9	1.1	1.1	1.2	0.95
0.046	0.004	1.2	0.9	0.8	1.0	1.1	1.1	0.9
0.045	0.01	1.5	1.2	0.9	1.8	1.0	1.7	1.2
0.041	0.04	1.5	1.2	0.9	2.7	1.0	2.0	1.3

Srinivasan-Griffin-Reaktor, 16 Hg-Niederdrucklampen, 10 ml Lösung, 30°C

[R] Konzentration des Sulfoxids

[P] Konzentration des Pentadiens

Φ_V Quantenausbeute des Verschwindens des Sulfoxids

Φ_M " Methan

Φ_T " Toluol

Φ_B " p-Methylbiphenyl

Φ_K " p-Kresol

Φ_{Sd} " Methyl-p-tolylsulfid

Φ_α " Summe $\Phi_M + \Phi_T + \Phi_B + \Phi_K \hat{=} (\alpha_1 + \alpha_2)$

Methan, Toluol und p-Kresol werden nur sehr wenig durch 1.3-Pentadien gelöscht. Dagegen gehen der Sulfoxidumsatz geringfügig, das p-Methylbiphenyl und das Methyl-p-tolylsulfid stärker bei Dienzusatz zurück.

Diese Befunde zeigen, daß nur durch Singulettenergieübertragung vom Benzol auf das Sulfoxid die α -Spaltung sensibilisiert werden kann. Wegen ihrer längeren Lebensdauer hätten Triplettzustände schon bei sehr kleinen Dienkonzentrationen erheblich gelöscht werden müssen.

Die Löschung des Sulfoxidumsatzes und des p-Methylbiphenyls bei höheren Dienkonzentrationen kann auch andere Ursachen als Triplettlöschung haben.

1. In Kap. 2.2.2.3 wurde bereits dargelegt, daß 1.3-Pentadien bei höheren Konzentrationen auch singulettangeregte Zustände löschen kann.

2. Diene reagieren mit Radikalen sowohl unter Wasserstoffabstraktion als auch unter Addition an das konjugierte π -System wesentlich besser als Benzol. Tatsächlich müssen solche Reaktionen in erheblichem Umfang ablaufen, denn in belichteten Lösungen ist das Dien nur noch in Spuren nachweisbar. Solange das Dien nur als Wasserstoffdonator wirkt, sollte das keine Auswirkungen auf die Methan- und Toluolquantenausbeute haben. Der starke Rückgang des p-Methylbiphenyls, das durch Addition eines Tolylradikals an Benzol entsteht (Gl. 2-53), kann folgendermaßen erklärt werden: Das Additionsprodukt des Tolylradikals an das Benzol (2-53) findet offenbar nicht schnell genug ein zweites Radikal, an das das Wasserstoffatom abgegeben werden kann, weil wegen der besseren Wasserstoffdonoreigenschaften des 1,3-Pentadiens die Stationärkonzentration der Radikale geringer ist als in Photolysen ohne Dienzusatz. Das Additionsprodukt zerfällt also wieder in Benzol und Tolylradikal, wodurch die Ausbeute an Biphenyl vermindert wird.

Die Addition der Primärradikale der α -Spaltung an das Dien entzieht diese dem Nachweis als die oben angeführten Produkte, wodurch ebenfalls das Ausmaß der α -Spaltung scheinbar verringert wird.

Löschreaktionen mit Dienen oder Olefinen sind hier ungeeignet, um eindeutige Aussagen über die Multiplizität des angeregten Zustandes zu machen. Diese Frage soll im Folgenden geklärt werden.

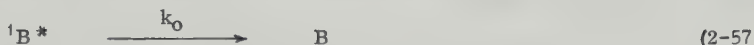
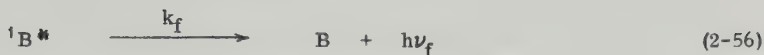
2.3.2.4 Mechanismus und Kinetik der benzolsensibilisierten Photolyse von Methyl-p-tolylsulfoxid ($\lambda_{\text{ex.}} = 254 \text{ nm}$)

Aus den bisher vorliegenden Ergebnissen wird ein Mechanismus abgeleitet, der durch kinetische Messungen geprüft werden soll.

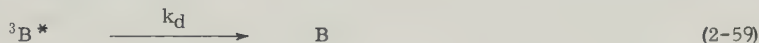
Der erste Schritt ist die Absorption eines Lichtquants durch Benzol. Die direkte Absorption durch das Sulfoxid wird hier vernachlässigt.



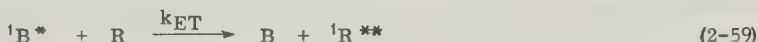
Das angeregte Singulettbenzol kann fluoreszieren, strahlungslos zum Grundzustand desaktiviert werden oder in den Triplettzustand übergehen



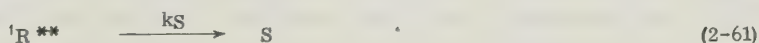
Der Triplettzustand des Benzols wird in flüssiger Phase ebenfalls strahlungslos zum Grundzustand deaktiviert.



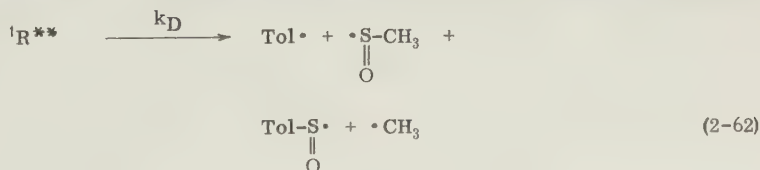
Da es bisher keinen Hinweis auf eine Reaktion des Sulfoxids vom Triplettzustand aus gibt, wird zunächst nur die Übertragung von Energie vom Singulettzustand des Benzols auf das Sulfoxid angenommen, das dadurch in den ${}^1(n, \pi^*)$ -Zustand gelangt.



Das Sulfoxid kann nun seine Energie auf verschiedenen Wegen verlieren. Die Hauptreaktion ist die strahlungslose Desaktivierung unter Retention oder Inversion der Sulfinylgruppe.



Die Nebenreaktion ist die C-S-Bindungsspaltung (vgl. Gl. 2-21, 2-26 und 2-27)



Die in Schritt 2-62 gebildeten Methyl- und Tolylnradikale erscheinen in der Produktanalyse als Methan, Toluol, p-Methylbiphenyl und p-Kresol. Die Summe ihrer Quantenausbeuten wird gleich der Summe der Quantenausbeuten der beiden α -Spaltungen ge-

setzt, um diese mit der entsprechenden Summe der Quantenausbeuten bei der direkten Photolyse vergleichen zu können.

Unter der Annahme von stationären Zwischenproduktkonzentrationen (steady state Kinetik) kann der Reaktionsmechanismus mit Hilfe der Konzentrationsabhängigkeit der Produktquantenausbeuten überprüft werden. Man erhält für die Quantenausbeute jedes Produkts, das aus dem angeregten Singulettzustand des Sulfoxids entsteht, folgenden Ausdruck

$$\frac{1}{\Phi_{Pr}} = \frac{1}{\Phi_{Pr}^0} \left(1 + \frac{k_f + k_o + k_i}{k_{ET}} \cdot \frac{1}{[R]} \right) \quad (2-63)$$

Der Reziprokwert der Quantenausbeute ist danach eine lineare Funktion der reziproken Konzentration des Sulfoxids. Diese Beziehung wurde an der Summe der α -Spaltungen, dem Verschwinden des Sulfoxids und der Inversion der Sulfinylgruppe überprüft.

Der lineare Zusammenhang ist in allen Fällen mit über 99% Wahrscheinlichkeit erfüllt. Abb. 2-15, 2-16 und 2-17 zeigen die Gerade, die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet wurde (62,63).

Aus der Rechnung bzw. dem Diagramm lassen sich zwei Werte entnehmen. Der Ordinatenabschnitt (a) liefert die Quantenausbeute bei unendlich hoher Sulfoxidkonzentration Φ_{Pr}^0 . Da hier alle Energie auf das Sulfoxid übertragen wird, sollte dieser Wert nach dem einfachen Mechanismus gleich der Quantenausbeute des entsprechenden Produktes bei direkter Photolyse sein, falls durch Sensibilisierung der gleiche Anregungszustand des Sulfoxids wie bei der direkten Photolyse erreicht wird.

$$\Phi_{Pr}^0 = \frac{1}{a} \quad (2-64)$$

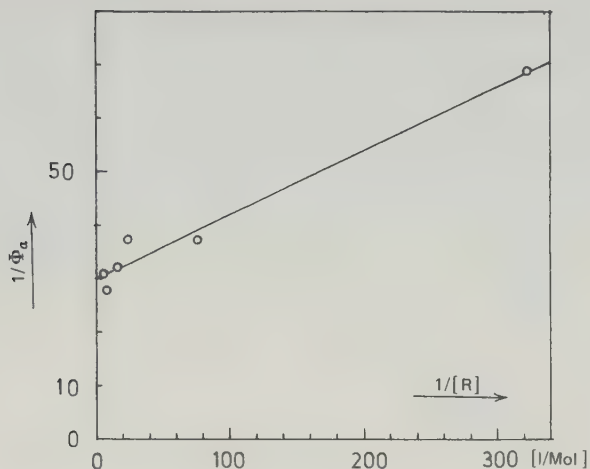


Abb. 2-15 Benzolsensibilisierte Photolyse von Methyl-p-tolylsulfoxid
Abhängigkeit der Quantenausbeute der Summe der α -Spaltungen von der Konzentration des Sulfoxids. Lineare Darstellung

Srinivasan-Griffin Reaktor; 16 Hg-Niederdrucklampen; 30°C;
jeweils in 10 ml Lösung; $\lambda_{\text{ex.}} = 254 \text{ nm}$

$r = 0.9851$; $m = 0.12 \pm 0.01$; $a = 30.1 \pm 1.6$

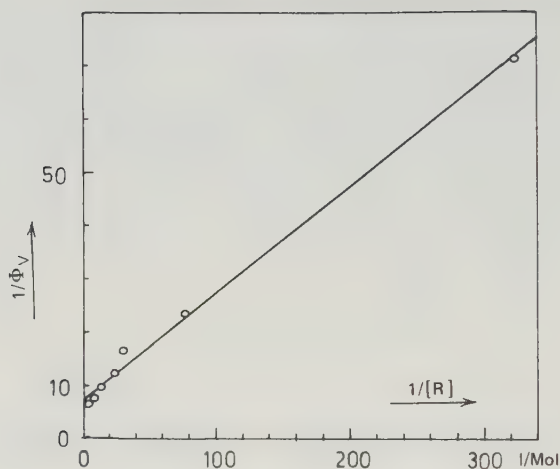


Abb. 2-16 Benzolsensibilisierte Photolyse von Methyl-p-tolylsulfoxid
Abhängigkeit der Quantenausbeute des Verschwindens des
Sulfoxids von dessen Konzentration. Lineare Darstellung

Srinivasan-Griffin-Reaktor; 16 Hg-Niederdrucklampen;
 $\lambda_{\text{ex.}} = 254 \text{ nm}$; 30°C ; jeweils in 10 ml Lösung

$r = 0.9973$; $m = 0.2 \pm 0.007$; $a = 7.2 \pm 0.8$

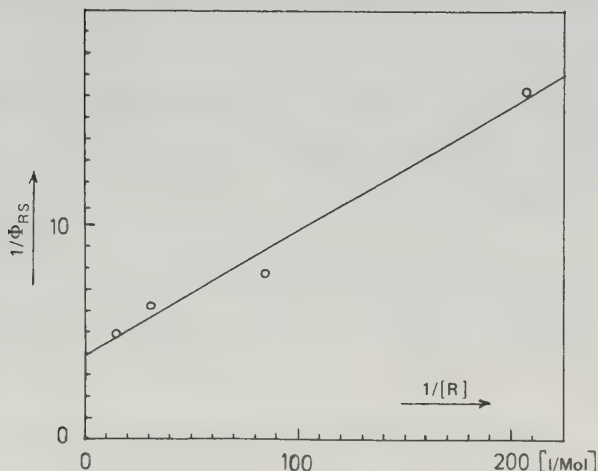


Abb. 2-17 Benzolsensibilisierte Photolyse von Methyl-p-tolylsulfoxid. Abhängigkeit der Quantenausbeute der Inversion der Sulfinylgruppe von der Konzentration des Sulfoxids. Lineare Darstellung

Srinivasan-Griffin-Reaktor; 16 Hg-Niederdrucklampen;
 $\lambda_{\text{ex.}} = 254 \text{ nm}$; 30°C ; jeweils in 10 ml Lösung

$r = 0,9859$; $m = 0,059 \pm 0,007$; $a = 3,9 \pm 0,8$

Aus der Steigung der Geraden läßt sich die Geschwindigkeitskonstante der Energieübertragung k_{ET} entnehmen. Aus Gleichung 2-63 folgt für die Steigung m

$$m = \frac{1}{\Phi_{\text{Pr}}^0} \cdot \frac{k_f + k_o + k_i}{k_{\text{ET}}}$$

Mit der Lebensdauer der Benzolsingulets

$$\tau_{\text{B}*} = (k_f + k_o + k_i)^{-1} \text{ erhält man daraus}$$

$$k_{\text{ET}} = \frac{a}{\tau_{\text{B}*} \cdot m} \quad (2-65)$$

Die mit Hilfe von Gl. 2-64 und 2-65 berechneten Werte für Φ_{Pr}^o und k_{ET} sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tab. 2-10 Benzolsensibilisierte Photolyse von Methyl-p-tolylsulfoxid
Auswertung der Kinetik

Versuch	Φ_{Pr}^o	k_{ET} (l/Mol · sec)
α -Spaltung (Abb. 2-15)	0.033 ± 0.002	$(8.5 \pm 1.2) \cdot 10^9$
Verschwinden (Abb. 2-16)	0.14 ± 0.03	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^9$
Inversion RS (Abb. 2-17)	0.26 ± 0.06	$(2 \pm 1) \cdot 10^9$

Srinivasan-Griffin-Reaktor; 16 Hg-Niederdrucklampen;

$\lambda_{ex.} = 254 \text{ nm}$; 30°C ; jeweils 10 ml Lösung

Die Fehlergrenzen sind Näherungsstandardabweichungen, die aus der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet werden können (63). Sie berücksichtigen nicht systematische Fehler, wie sie z.B. bei der Bestimmung der Inversionsquantenausbeute auftreten. Hier blieb die geringfügige Zersetzung des Sulfoxids (0-2 %) wegen der ungenauen Bestimmungsmethode unberücksichtigt.

Unter diesen Voraussetzungen können die aus den drei unabhängigen Experimenten ermittelten Energieübertragungskonstanten k_{ET} als gleich betrachtet werden. Der Energietransfer vom singulettangeregten Benzol erfolgt nahezu diffusionskontrolliert. Dies bedeutet, daß der (n, π^* -Anregungszustand des Sulfoxids um mindestens 3 kcal/Mol unter dem Singulettzustand des Benzols liegen muß.

Die auf unendliche Sulfoxidkonzentration extrapolierte Summe der Quantenausbeuten der α_1 - und α_2 -Spaltung und der Inversion stimmen gut mit den entsprechenden Quantenausbeuten der direkten Photolyse bei 254 nm überein. Dies läßt den Schluß zu, daß die Reaktionen von Methyl-p-tolylsulfoxid bei der direkten wie bei der sensibilisierten Bestrahlung mit 254 nm vom gleichen $^1(n, \pi^*)$ -Anregungszustand ausgehen. Deshalb ist auch hier die Racemisierung als pyramidale Inversion zu beschreiben.

Die Rekombination des Tolyradikals mit dem Methylsulfinylradikal scheint in Benzol im Vergleich mit Cyclohexan etwas bevorzugt abzulaufen, wie die erhöhte p-Kresolbildung anzeigt. Methanol wird aber auch in Benzol nicht gefunden, so daß das Rekom-

binationsverhalten der Primärradikale bis auf geringfügige graduelle Unterschiede in Benzol das gleiche ist wie in den nichtaromatischen Lösungsmitteln der Tab. 2-5.

Wendet man das kinetische Schema, das auf S. 57 entwickelt wurde, auf die einzelnen Produkte der beiden α -Spaltungen an, so erhält man die in Tab. 2-11 angeführten Werte für Φ_{Pr}^O und k_{ET} . Tatsächlich stimmen die k_{ET} -Werte, die aus der Konzentrationsabhängigkeit der Quantenausbeuten Toluol und p-Methylbiphenyl ermittelt wurden, im Rahmen der Meßgenauigkeit mit jenen aus Tab. 2-10 überein.

Die stärkere Konzentrationsabhängigkeit der Quantenausbeuten von p-Kresol und Methyl-p-tolylsulfid ist jedoch besonders auffallend. Die Ursache könnte sein, daß hier ein anderer Mechanismus vorliegt als derjenige, der zur Ableitung der Kinetik verwendet wurde. Vielleicht verläuft auch die Spaltung des Sulfensäureesters (Gl. 2-10) benzolsensibilisiert. Dann würde die Bildung des p-Kresols zwei Quanten erfordern. Damit kann die einfache Kinetik nicht mehr erfüllt sein.

Tab. 2-11 Benzolsensibilisierte Photolyse von Methyl-p-tolylsulfoxid
Auswertung der Konzentrationsabhängigkeit der einzelnen
Produkte

Produkt	r	m	a	Φ_{Pr}^O	k_{ET} (l/Mol · sec)
Methan	0.3279	0.11	134	0.008	$4.0 \cdot 10^{10}$
Toluol	0.9073	0.39	122	0.008	$1.0 \cdot 10^{10}$
p-Methyl- biphenyl	0.9353	0.26	121	0.008	$1.6 \cdot 10^{10}$
p-Kresol	0.9900	5.40	84	0.012	$5.0 \cdot 10^8$
Methyl-p- tolylsulfid	0.9902	5.46	47	0.021	$2.7 \cdot 10^8$

Bedingungen wie Tab. 2-10

2.3.2.5 Fluoreszenzlöschung von Benzol durch Methyl-p-tolylsulfoxid

Der im vorangehenden Kapitel dargelegte Mechanismus kann durch Messung der Fluoreszenzlöschung des Sensibilisators durch das Sulfoxid überprüft werden. Da beide Vorgänge, die Fluoreszenz und die Energieübertragung, vom Singulettzustand des Benzols ausgehen sollen, muß in dem Maße, in dem die Fluoreszenz gelöscht wird, die Energie auf das Sulfoxid übertragen werden. Mit den Reaktionen 2-55 mit 58 ergibt sich für das Verhältnis der Quantenausbeute der Fluoreszenz ohne Sulfoxidzusatz Φ_f^O

zur Quantenausbeute mit Sulfoxidzusatz Φ_f folgender Ausdruck:

$$\frac{\Phi_f^0}{\Phi_f} = 1 + \frac{k_{ET}}{k_o + k_f + k_i} \cdot [R] \quad (2-66)$$

Nach dieser Stern-Volmer-Gleichung sollte der leicht zu messende Quotient der Fluoreszenzquantenausbeuten linear von der Sulfoxidkonzentration abhängen. Die Löschkonstante ergibt sich aus der Steigung m der Geraden:

$$k_{ET} = \frac{m}{\tau_{IB*}} \quad (2-67)$$

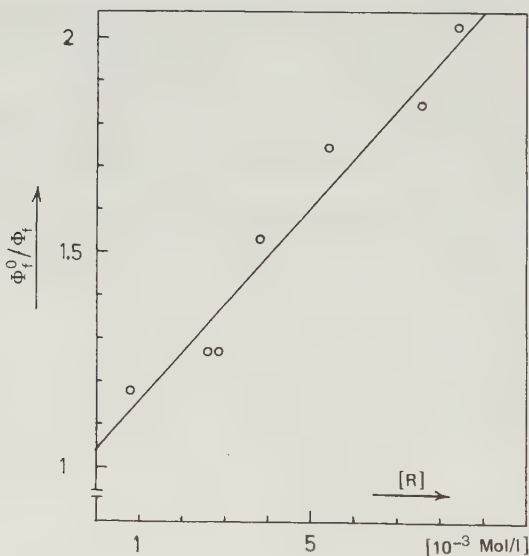


Abb. 2-18 Fluoreszenzlösung von Benzol durch Methyl-p-tolylsulfoxid; Zeiß ZFM4C

$$r = 0.9584; m = 113 \pm 34; a = 1.04 \pm 0.1$$

Die Messung der Fluoreszenzlösung wurde wie die Photolyse in reiner Benzollösung des Sulfoxids ausgeführt. Die Gerade wurde nach der üblichen Methode berechnet. Die Energieübertragungskonstante (Fluoreszenzlöschkonstante) läßt sich dann berechnen

$$k_{ET} = (4 \pm 1) \cdot 10^9 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$$

Die Übereinstimmung der Fluoreszenzlöschkonstanten mit der Energieübertragungskonstanten aus Kap. 2.3.2.4 zeigt, daß die Energieübertragung vom gleichen angeregten Zustand des Benzols wie die Fluoreszenz erfolgt. Wie schon aus den Löschversuchen mit 1.3.-Pentadien geschlossen wurde, sind es also ausschließlich Singulettzustände, die in den Photoreaktionen von Methyl-p-tolylsulfoxid durchlaufen werden.

Bildet man aus sämtlichen k_{ET} -Werten einen Mittelwert, so ergibt sich für die Übertragung von Singulettenergie von Benzol auf Methyl-p-tolylsulfoxid in Benzol als Lösungsmittel

$$\overline{k_{ET}} = 4 \cdot 10^9 \text{ l/Mol} \cdot \text{sec}$$

2.3.3 Andere Singulettensensibilisatoren

Wie im vorangehenden Kapitel festgestellt wurde, überträgt Benzol seine Singulettenergie diffusionskontrolliert auf das Methyl-p-tolylsulfoxid. Hier soll nun untersucht werden, wie sich mit sinkender Sensibilisatorenergie die Energieübertragungskonstante k_{ET} und das Verhältnis von Inversion zu α -Spaltung verändern.

2.3.3.1 Versuchsbedingungen und Ergebnisse

Die toluolsensibilisierte Photolyse des Methyl-p-tolylsulfoxids wurde bei 254 nm in Toluol, die indolsensibilisierte Photolyse bei 300 nm in Quarzgefäßen in Acetonitril ausgeführt. Die Direktabsorption des Sulfoxids lag unter 5% des eingestrahnten Lichts. In beiden Fällen wurde qualitativ die Inversion der Sulfinylgruppe und die α -Spaltungsprodukte nachgewiesen. Die Quantenausbeuten der Produkte liegen nach einer ersten groben Abschätzung in derselben Größenordnung wie die entsprechenden Quantenausbeuten, die in der benzolsensibilisierten Photolyse gefunden wurden.

Die Belichtungen mit Fluoren, Naphthalin, 2-Methylnaphthalin und Acenaphthen wurden grundsätzlich in Acetonitril ausgeführt. Als Belichtungssystem diente ein Srinivasan-Griffin-Reaktor mit 16 300-nm-Lampen mit Pyrexglasfilter, um eine direkte Anregung des Sulfoxids zu vermeiden. Bei 300 nm absorbiert das Sulfoxid nur noch ganz wenig ($\epsilon = 2.6$).

Nur bei Fluoren konnten α -Spaltungsprodukte qualitativ noch nachgewiesen werden. Bei den anderen Sensibilisatoren werden kein Methan und kein Toluol gefunden (Nachweisgrenze ca. 10^{-5} Mol/l). Dagegen sensibilisieren alle oben angeführte Aromaten die Inversion der Sulfinylgruppe.

Überraschend ist die Tatsache, daß mit 2-Methylnaphthalin, Acenaphthen und auch mit Carbazol, nicht dagegen mit Naphthalin, das Methyl-p-tolylsulfid gebildet wird.

Anthracen erweist sich schließlich als wirkungslos.

2.3.3.2 Mechanismus und Kinetik der sensibilisierten Inversion der Sulfinylgruppe

Für die Sensibilisatoren Fluoren, Naphthalin, 2-Methylnaphthalin und Acenaphthen wurde die Abhängigkeit der Quantenausbeute der Inversion Φ_{RS} von der Sulfoxidkonzentration $[R]$ gemessen. Das kinetische Schema für die Auswertung lehnt sich eng an den für Benzol formulierten Mechanismus der Energieübertragung an. Trägt man daher $1/\Phi_{RS}$ gegen $1/[R]$ auf, so können aus der Steigung m und dem Ordinatenabschnitt a der in allen Fällen erhaltenen Gerade die Energieübertragungskonstante k_{ET} und die auf unendliche Sulfoxidkonzentration extrapolierte Quantenausbeute Φ_{RS}^0 ermittelt werden.

Tab. 2-12 Sensibilisierte Racemisierung von Methyl-p-tolylsulfoxid
Abhängigkeit von Φ_{RS}^0 und k_{ET} von der Sensibilisatorenergie

Sensibilisator	E_S (kcal/Mol)	Φ_{RS}^0	k_{ET} (l/Mol · cm)
Fluoren	95	0.1 ± 0.005	$(1 \pm 1) 10^9$
Naphthalin	92	0.07 ± 0.03	$(8 \pm 1) 10^7$
2-Methylnaphth.	89.5	0.06 ± 0.02	$(7 \pm 1) 10^7$
Acenaphthen	88.1	0.3	$1.4 10^7$

Srinivasan-Griffin-Reaktor; 16 300-nm-Lampen; 30°C;
jeweils in 10 ml Acetonitril

Wie erwartet nimmt k_{ET} mit fallender Sensibilisatorenergie ab. Da die α -Spaltung schon bei Fluoren nur noch geringfügig auftritt, kann geschlossen werden, daß hier der $^1(\pi, \pi^*)$ -Zustand des Sulfoxids besetzt wird. Die Sensibilisierungsversuche

bestätigen also die aus UV-Spektren und direkten Photolysen abgeleitete Existenz von zwei angeregten Singulettzuständen im Methyl-p-tolylsulfoxid.

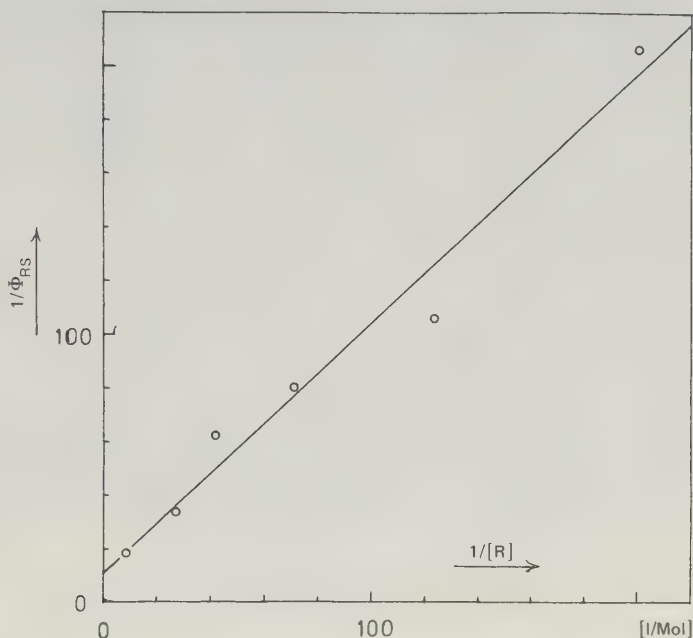


Abb. 2-19 Fluorensensibilisierte Racemisierung von Methyl-p-tolylsulfoxid
 Abhängigkeit der reziproken Quantenausbeute der Inversion $1/\Phi_{RS}$ von der reziproken Konzentration des Sulfoxids $1/[R]$
 $r = 0.9854$; $m = 0.93 \pm 0.08$; $a = 10 \pm 8$

Auch Φ_{RS}^0 stimmt innerhalb der beträchtlichen Fehlergrenzen mit dem bei direkter Belichtung mit 300 nm bestimmten Φ_{RS} überein.

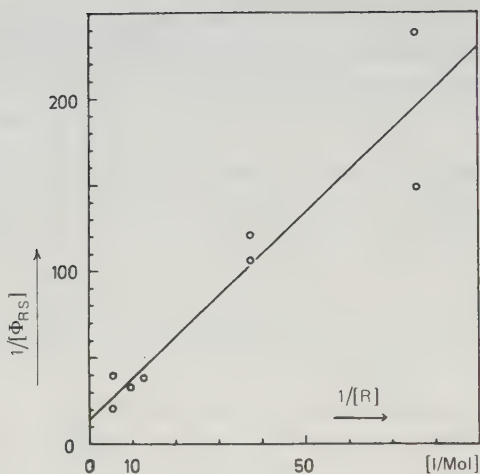


Abb. 2-20 Naphthalinsensibilisierte Racemisierung von Methyl-p-tolylsulfoxid
Abhängigkeit der reziproken Quantenausbeute der Inversion $1/\Phi_{RS}$
von der reziproken Konzentration des Sulfoxids $1/[R]$

$$r = 0.9369; m = 2.4 \pm 0.1; a = 15 \pm 10$$

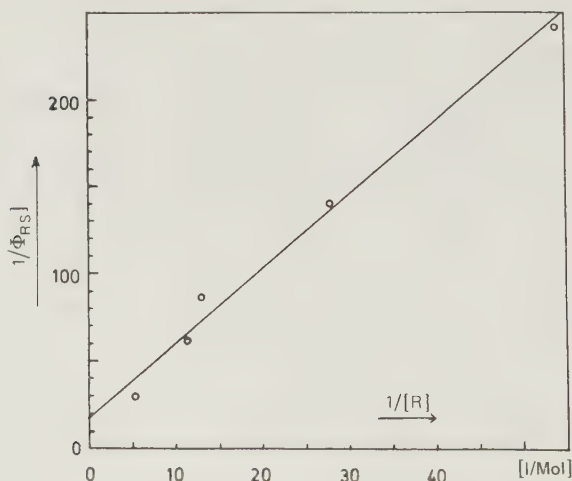


Abb. 2-21 2-Methylnaphthalinsensibilisierte Racemisierung
von Methyl-p-tolylsulfoxid
Abhängigkeit der reziproken Quantenausbeute der Inversion
 $1/\Phi_{RS}$ von der reziproken Konzentration des Sulfoxids $1/[R]$

$$r = 0.9939; m = 4.2 \pm 0.3; a = 17.5 \pm 8$$

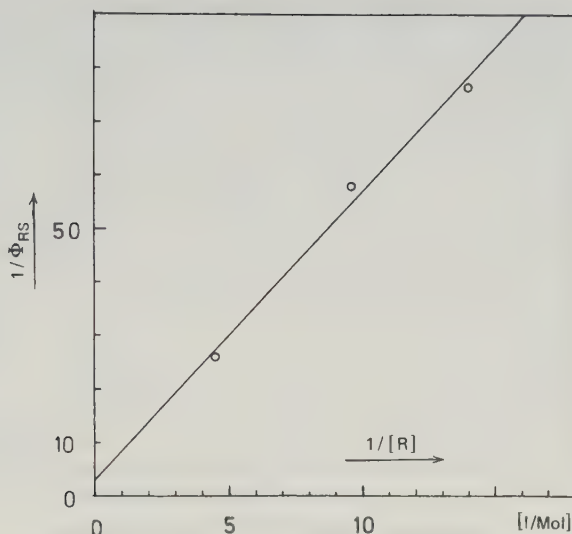


Abb. 2-22 Acenaphthensensibilisierte Racemisierung von Methyl-p-tolylsulfoxid. Abhängigkeit der reziproken Quantenausbeute der Inversion $1/\Phi_{RS}$ von der reziproken Konzentration des Sulfoxids $1/[R]$

$$r = 0.9938; m = 5.34 \pm 0.6; a = 3.5 \pm 6$$

Die Löschung der Sensibilisatorfluoreszenz durch Methyl-p-tolylsulfoxid

Die Fluoreszenzlöschung der Sensibilisatoren kann wie beim Benzol durch eine Stern-Volmer-Gleichung (Gl. 2-66) beschrieben werden.

In folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse dargestellt. In jedem Fall sind der Korrelationsfaktor r , der Ordinatenabschnitt a , der nach Gl. 2-66 eins betragen sollte, und die Steigung der Geraden m mitangegeben.

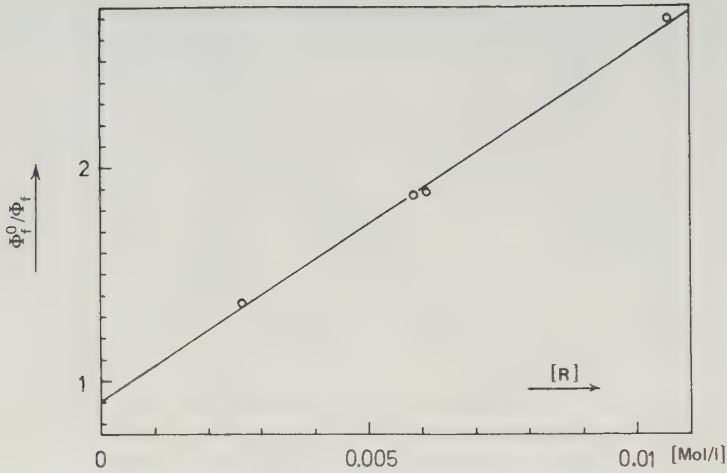


Abb. 2-23 Fluoreszenzlösung von Toluol durch Methyl-
p-tolylsulfoxid; Zeiß ZFM 4 C
 $r = 0,9878$; $m = 164 \pm 15$; $a = 0,9 \pm 1$

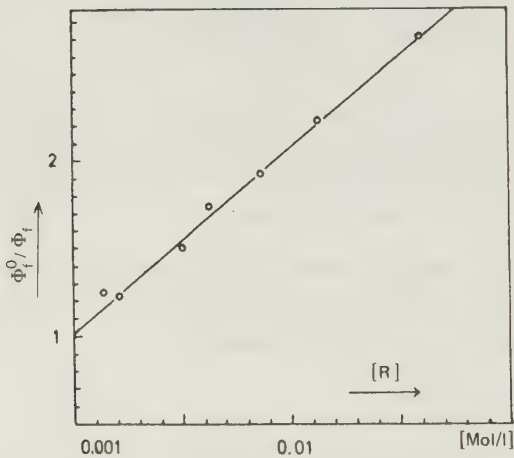


Abb. 2-24 Fluoreszenzlösung von Durol durch Methyl-
p-tolylsulfoxid; Zeiß ZFM 4 C
 $r = 0,9970$; $m = 105 \pm 3$; $a = 1,03 \pm 0,03$

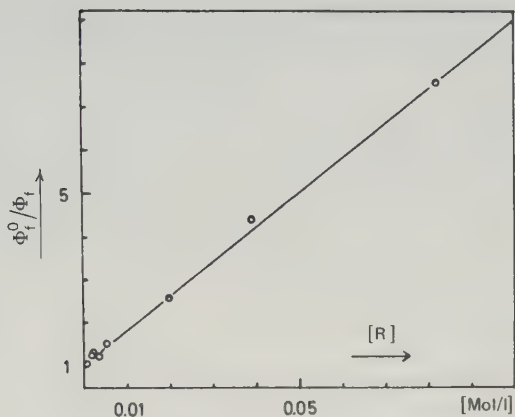


Abb. 2-25 Fluoreszenzlöschung von Indol durch Methyl-p-tolylsulfoxid; Zeiß ZFM 4 C

$r = 0.9984$; $m = 80 \pm 2$; $a = 1.04 \pm 0.05$

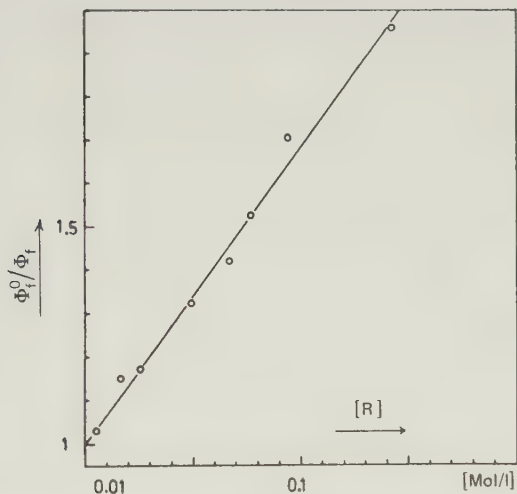


Abb. 2-26 Fluoreszenzlöschung von Fluoren durch Methyl-p-tolylsulfoxid; Zeiß ZFM 4 C

$r = 0.9953$; $m = 6.8 \pm 0.3$; $a = 1.00 \pm 0.02$

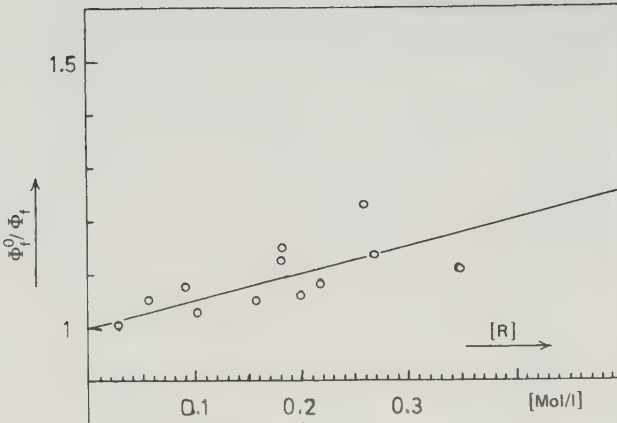


Abb. 2-27 Fluoreszenzlöschung von Naphthalin durch Methyl-p-tolylsulfoxid; Zeiß ZFM 4 C

$$r = 0.7145; m = 0.49 \pm 0.15; a = 1.00 \pm 0.03$$

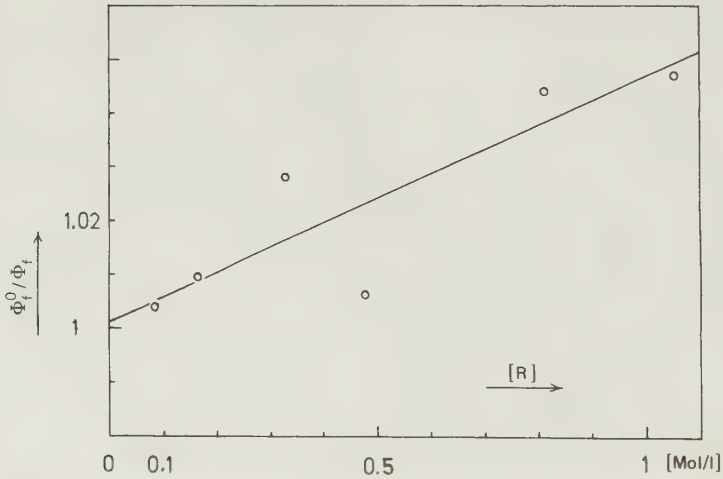


Abb. 2-28 Fluoreszenzlöschung von 1-Methylnaphthalin durch Methyl-p-tolylsulfoxid; Zeiß ZFM 4 C

$$r = 0.8925; m = 0.045 \pm 0.01; a = 1.00 \pm 0.01$$

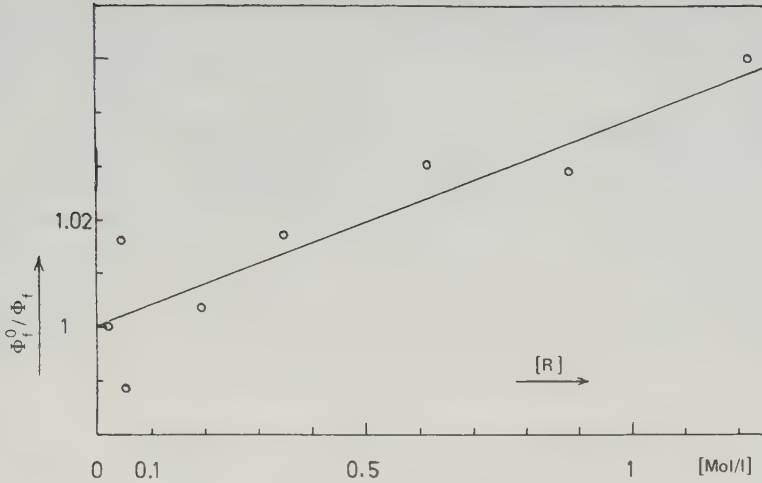


Abb. 2-29 Fluoreszenzlösung von 2-Methylnaphthalin durch Methyl-p-tolylsulfoxid; Zeiß ZFM 4 C

$$r = 0.8963; m = 0.041 \pm 0.01; a = 1.00 \pm 0.005$$

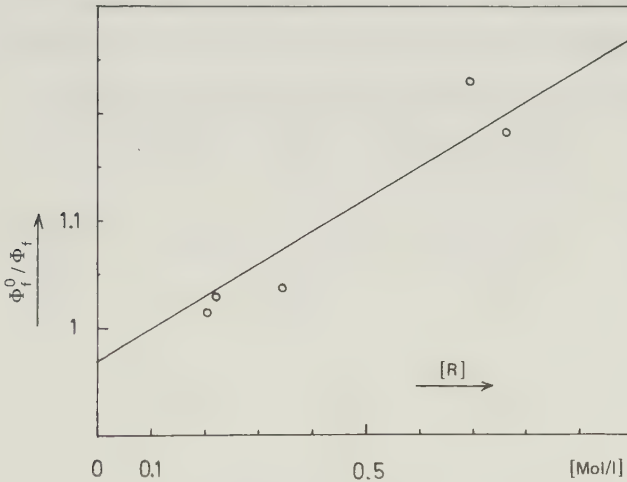


Abb. 2-30 Fluoreszenzlösung von Acenaphthen durch Methyl-p-tolylsulfoxid; Zeiß ZFM 4 C

$$r = 0.9407; m = 0.31 \pm 0.06; a = 0.97 \pm 0.03$$

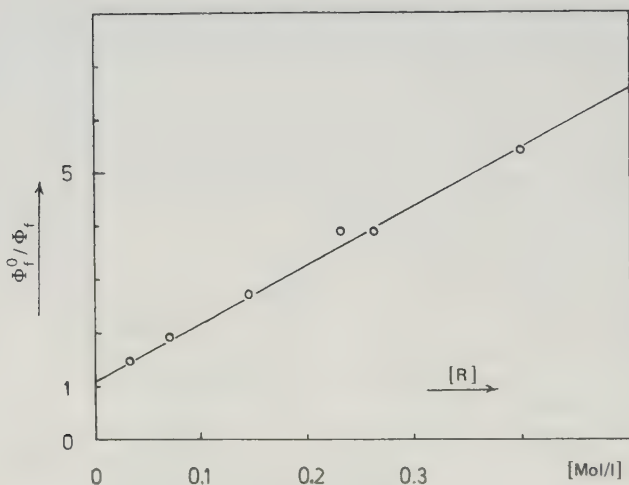


Abb. 2-31 Fluoreszenzlösung von Carbazol durch Methyl-p-tolylsulfoxid; Zeiß ZFM 4 C

$$r = 0.9993; m = 10.8 \pm 0.2; a = 1.1 \pm 0.04$$

Die Energieübertragungskonstanten k_{ET} ermittelt aus der Fluoreszenzlösung und, soweit gemessen, aus der Inversionssensibilisierung sind in Tab. 2-13 zusammengestellt.

Tab. 2-13 Sensibilisierte Photolyse von Methyl-p-tolylsulfoxid
Energieübertragungskonstanten aus Fluoreszenzlösung
und sensibilisierter Inversion

Sensibilisator	E_S (kcal/Mol)	Fluoreszenzlösch.		Inversionssens. $\lg k_{ET}$
		k_{ET}	$\lg k_{ET}$	
Benzol	110	$4 \cdot 10^9$	9.60	9.79
Toluol	106	$4.8 \cdot 10^9$	9.68	-
Durol	103	$3.7 \cdot 10^9$	9.56	-
Indol	99	$1.0 \cdot 10^{10}$	10.02	-
Fluoren	95	$6.9 \cdot 10^8$	8.84	9.03
Naphthalin	92	$6.3 \cdot 10^6$	6.78	7.90
1-Methylnaphth.	90	$6.7 \cdot 10^5$	5.80	-
2-Methylnaphth.	89.5	$6.9 \cdot 10^5$	5.84	7.84
Acenaphthen	88.1	$6.7 \cdot 10^6$	6.83	7.15
Carbazol	84.8	$7.2 \cdot 10^8$	8.86	-

Die Sensibilisatoren mit $E_S \geq 100$ kcal/Mol ergeben nahezu identische Fluoreszenzlöschkonstanten. Diese erreichen fast den Wert für diffusionskontrollierte Reaktionen in Acetonitril ($1 \cdot 10^{10}$ l/Mol · sec).

Die Übereinstimmung der Fluoreszenzlöschkonstanten mit den aus der sensibilisierten Inversion bestimmten Energieübertragungskonstanten besagt, daß in dem Maße, in dem die Sensibilisatorfluoreszenz gelöscht wird, die Energie des angeregten Sensibilisators auf das Sulfoxid übertragen wird. Das angeregte Sulfoxid zeigt dann die gleichen Reaktionen wie bei der direkten Photolyse. Dies kann als ein weiterer Hinweis dafür angesehen werden, daß sowohl bei der direkten als auch bei der sensibilisierten Belichtung von Methyl-p-tolylsulfoxid die Inversion und die α -Spaltung vom Singulettzustand erfolgen.

Die energetisch tiefer liegenden Sensibilisatoren ab dem Naphthalin ergeben eine erhebliche Diskrepanz zwischen der Fluoreszenzlöschkonstanten und der Energieübertragungskonstanten. Dieser Befund steht auch im Gegensatz zu Hammonds Ergebnissen mit Naphthalin (7). Die Fluoreszenzlöschung ist viel langsamer als die aus der Inversion ermittelte Energieübertragung. Es muß einen zur Singulettenergieübertragung zusätzlichen Weg geben, auf dem Anregungsenergie auf das Sulfoxid gelangt.

Die naheliegendste Annahme ist vielleicht, daß auch vom Triplettzustand des Sensibilisators Energie übertragen wird und das Sulfoxid auch vom Triplettzustand racemisiert. Dem steht entgegen, daß die Triplettenergien aller in Betracht kommenden Sensibilisatoren um 60 kcal/Mol liegen, während die Triplettenergie des Sulfoxids nach COOKE und HAMMOND (7) etwa 80 kcal/Mol betragen soll. Dieser Wert wurde zwar nicht durch direkte Messungen an Methyl-p-tolylsulfoxid erhalten, die erfolglosen Sensibilisierungsversuche mit Benzophenon (Kap. 2.3.4) zeigen aber, daß die Triplettenergie des Sulfoxids weit über 70 kcal/Mol liegen muß. Die Energiedifferenz zwischen den Triplettzuständen von Sulfoxid und Sensibilisator beträgt also mindestens 10 kcal/Mol, eventuell sogar bis zu 20 kcal/Mol. Die Energieübertragung vom Sensibilisatortriplett kann daher mit anderen Desaktivierungsprozessen nicht mehr konkurrieren; die Energieübertragungskonstante vom Triplettzustand des Sensibilisators zum Sulfoxid ist um Größenordnungen kleiner als die anderen Reaktionskonstanten, mit denen dieser deaktiviert wird. Eine Racemisierung über Triplettzustände könnte man sich deshalb nur über einen Triplettexciplex vorstellen. Solche Teilchen bzw. deren Eigenschaften wurden aber bisher in der Literatur nicht beschrieben.

Ein Triplettmechanismus erscheint auch wenig wahrscheinlich, da die Reaktion von 2-Methylnaphthalin mit Methyl-p-tolylsulfoxid durch 1.3.-Pentadien nicht gelöscht werden kann.

Eine andere mechanistische Möglichkeit wäre die Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes zwischen Aromat und Sulfoxid. Durch Einstrahlung in die CT-Bande könnte ein zusätzlicher Weg für die Inversion der Sulfinylgruppe beschritten werden. Ein CT-Komplex ist jedoch UV-spektroskopisch nicht nachweisbar.

Die Klärung des Energieübertragungsmechanismus bei Naphthalin, 2-Methylnaphthalin und Acenaphthen muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

2.3.3.3 Bestimmung der Singulettenergie von Methyl-p-tolylsulfoxid aus den Fluoreszenzlöschversuchen

Die Übertragung von Energie von einem Donor auf einen Akzeptor erfolgt diffusionskontrolliert, solange der Energieinhalt des Donors um zwei bis drei kcal/Mol über dem Energieinhalt des Akzeptors liegt. Aus der Abnahme der Fluoreszenzlöschkonstanten mit sinkender Sensibilisatorenergie kann deshalb auf den Energieinhalt des untersten angeregten Singulettzustandes des Sulfoxids geschlossen werden.

Wie Abb. 2-32 zeigt, ändert sich die Löschkonstante k_{ET} bei Verwendung der hochliegenden Sensibilisatoren ($E_S \geq 100$ kcal/Mol) praktisch nicht mehr. Aus den drei Meßpunkten von Benzol, Toluol und Durol läßt sich ein Mittelwert für k_{ET} zu $4 \cdot 10^9$ l/Mol · sec. berechnen, der etwa den Wert für diffusionskontrollierte Reaktionen ($1 \cdot 10^{10}$ l/Mol · sec.) erreicht. Indol wird nicht berücksichtigt, da dieser Wert wegen Reaktionen des Sensibilisators mit dem Sulfoxid verfälscht ist.

Unter 100 kcal/Mol nimmt mit sinkender Sensibilisatorenergie k_{ET} drastisch ab. Legt man in Abb. 2-23 durch diese Meßpunkte eine Gerade, so schneidet diese die zur Abszisse parallele Gerade bei $\lg k_{ET} = 9.61$ bei $E_S = 96$ kcal/Mol. Dieser Wert ist also die Singulettenergie $E_S(0-0)$ von Methyl-p-tolylsulfoxid in guter Übereinstimmung mit dem aus dem UV-Spektrum erhaltenen Wert.

Von SANDROS (64) wurde eine Formel angegeben und auf Triplettenergieübertragungsprozesse angewandt, nach der die Abnahme der Löschkonstanten aus der Energiedifferenz zwischen Donor und Akzeptor $\Delta E = E_D - E_A$ berechnet werden kann:

$$k_{ET}/k_{ET \text{ max.}} = \frac{1}{1 + e^{-\frac{\Delta E}{RT}}} \quad (2-68)$$

In diesem Ansatz ist berücksichtigt, daß die Anregungsenergie auch auf das Donormolekül zurückübertragen werden kann, wenn die Energieinhalte von Donor und Akzeptor etwa gleich groß sind.

Wenn man für E_A den Wert 96 kcal/Mol einsetzt, läßt sich die Abnahme von k_{ET} in Abhängigkeit von der Sensibilisatorenergie berechnen. Diese Kurve ist in Abb. 2-23 gestrichelt eingezeichnet. Die Korrelation des geradlinigen Kurventeils mit den Meßpunkten ist sehr gut.

Die anormal hohe Fluoreszenzlöschung von Acenaphthen und Carbazol können nicht erklärt werden. Jedoch wurde gerade bei Photolysen mit diesen Sensibilisatoren das Methyl-p-tolylsulfid gefunden. Vielleicht ist diese noch ungeklärte Reaktion für die erhöhte Fluoreszenzlöschung verantwortlich.

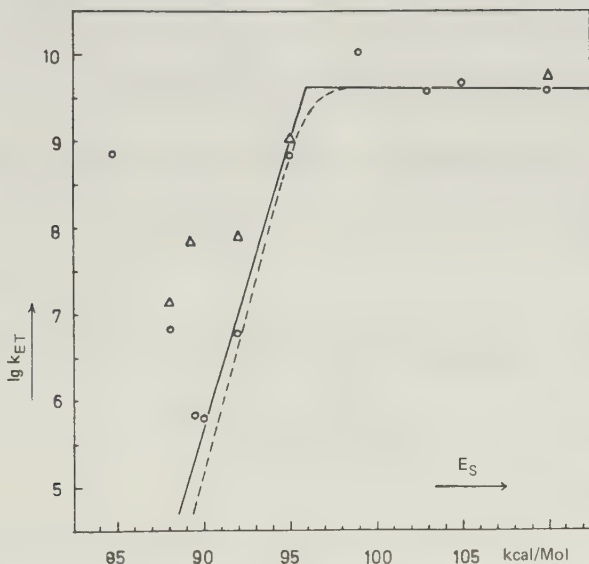


Abb. 2-32 Sensibilisierte Photolyse von Methyl-p-tolylsulfoxid. $\lg k_{ET}$ gegen E_S
 $\circ$ Fluoreszenzlöschung, Δ Inversionssensibilisierung

Die nach Sandros berechnete Kurve (64) ist gestrichelt gezeichnet

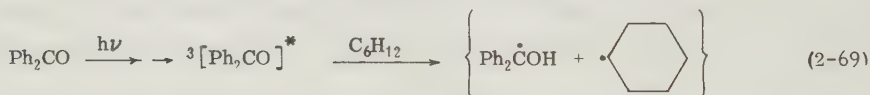
2.3.4 Benzophenon und Aceton

Beide Sensibilisatoren können nur vom Triplettzustand aus in bimolekularen Reaktionen wie z.B. Energieübertragung reagieren, da ihre Singulettlebensdauer in Lösung (65) $\leq 10^{-10}$ sec. und die Quantenausbeute des Intersystem-Crossing ≈ 1 gefunden wird. Werden hier Reaktionen des Sulfoxids beobachtet, so müssen diese als Folge einer Wechselwirkung mit dem triplettangeregten Ketonsensibilisator angesehen werden.

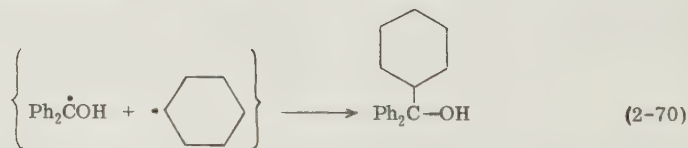
Benzophenon wurde in Cyclohexan und in Acetonitril ($\lambda_{\text{ex.}} = 350 \text{ nm}$) untersucht. In beiden Lösungsmitteln verschwindet das Sulfoxid mit $\Phi_V = 0.05$ bis 0.1. Berücksichtigt man die Drehwertänderung hervorgerufen durch die Zersetzung des Sulfoxids, so kann innerhalb der Fehlergrenzen keine Racemisierung nachgewiesen werden.

Produkte aus einer α -Spaltung des Methyl-p-tolylsulfoxids werden in keinem der beiden Lösungsmittel gebildet. Nur Methyl-p-tolylsulfid wird beobachtet, in Cyclohexan wesentlich mehr als in Acetonitril.

In Cyclohexan geht das Benzophenon eine Photoreduktion ein (66), die durch eine Wasserstoffabstraktion durch ein angeregtes Triplettmolekül eingeleitet wird



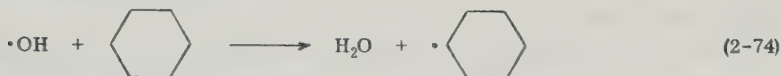
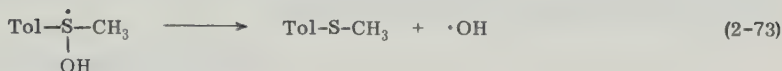
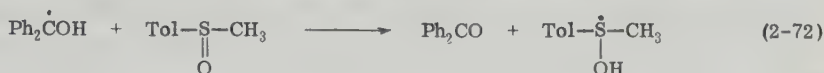
Das Ketyl- und das Cyclohexylradikal ergeben die entsprechenden Kombinationsprodukte. So ist die beträchtliche Ausbeute an Diphenylcyclohexylcarbinol durch die bevorzugte Käfigrekombination zu erklären.



Die Dimerisierung zweier Cyclohexylradikale liefert das ebenfalls als Hauptprodukt gefundene Bicyclohexyl.



Dagegen konnte Benzpinakol, das sonst bei vielen Photoreduktionen des Benzophenons gebildet wird, in Gegenwart des Sulfoxids nicht nachgewiesen werden. Diese Beobachtungen lassen sich zwanglos mit der Annahme erklären, daß die Ketylradikale auf das Sulfoxid ein Wasserstoffatom übertragen, wodurch dieses zum Sulfid reduziert wird.



Benzophenon sensibilisiert also weder die Inversion der Sulfinylgruppe noch die α -Spaltung von Methyl-p-tolylsulfoxid. Die Energie des Triplettzustandes des Sulfoxids muß über der Triplettenergie von Benzophenon liegen, da die Wasserstoffabstraktion des Triplettbenzophenons nicht gelöscht wird.

Die acetonsensibilisierten Belichtungen wurden in Aceton als Lösungsmittel ($\lambda_{\text{ex.}} = 300 \text{ nm}$) ausgeführt. Das Methyl-p-tolylsulfoxid zersetzt sich unter diesen Bedingungen mit einer Quantenausbeute $\Phi_V = 0.15$. Im zurückbleibenden Material kann etwas Racemisierung festgestellt werden. Die Quantenausbeute der Inversion wurde zu $\Phi_{\text{RS}} \leq 0.03$ bestimmt.

α -Spaltungsprodukte sind nicht nachweisbar, wohl aber einige andere nicht näher identifizierte Verbindungen.

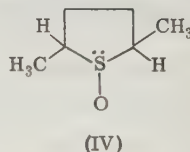
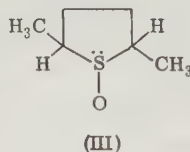
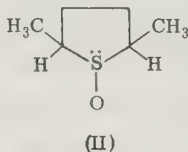
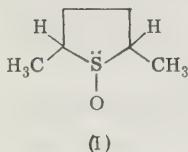
Triplettensensibilisiert zeigt das Sulfoxid eine ganz andere Reaktivität als im benzolsensibilisierten Fall oder bei direkter Belichtung. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß der reagierende angeregte Zustand des Sulfoxids in den direkten und in den durch Aromaten sensibilisierten Photolysen Singulettcharakter hat.

Die Inversion der Sulfinylgruppe sollte nach den oben angeführten Ergebnissen auch über den Triplettzustand des Sulfoxids, wenn auch mit wesentlich geringerer Quantenausbeute ablaufen können. Hier muß aber zuerst geklärt werden, ob die Inversion tatsächlich eine Reaktion des triplettangeregten Sulfoxids ist. Wegen dessen starker Zersetzung könnte man eher vermuten, daß die Inversion besser durch eine Rückreaktion von Zersetzungsprodukten zur Ausgangsverbindung zu beschreiben ist.

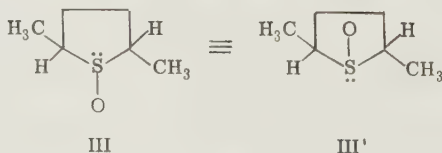
3 Photolyse von 2.5.-Dimethyltetrahydrothiophen-1-oxid ($\lambda_{\text{ex.}} = 254 \text{ nm}$)

Die Untersuchung der photochemischen Racemisierung von Methyl-p-tolylsulfoxid zeigte, daß diese nicht über eine α -Spaltung mit anschließender Käfigrekombination des Radikalpaares abläuft. Außerdem wurde gefunden, daß dem der Sulfinylgruppe benachbarten Benzolring eine wichtige Funktion in der Verteilung der Anregungsenergie zukommt. Die Untersuchungen wurden deshalb auf 2.5.-Dimethyltetrahydrothiophen-1-oxid (DMTSO) ausgedehnt aus folgenden Gründen:

1. Die Sulfinylgruppe ist der einzige Chromophor des Moleküls, der noch im kurzwelligen UV absorbiert.
2. Da es sich um eine Ringverbindung handelt, können durch α -Spaltung gebildete Radikalpaare nicht auseinanderdiffundieren. Die Rückreaktion zum Ring sollte hier stärker zum Zuge kommen können als bei Methyl-p-tolylsulfoxid.
3. Die Verbindung existiert in vier isomeren Formen:



I und II leiten sich vom cis-Dimethyltetrahydrothiophen (cis-DMTS) ab. Der Sauerstoff der Sulfinylgruppe kann syn bzw. anti zu den Methylgruppen stehen. III und IV leiten sich vom trans-DMTS ab. Da dabei der Schwefel von jeweils zwei Kohlenstoffatomen gleicher Konfiguration umgeben ist, ist hier die Stellung des Sauerstoffatoms relativ zu den Methylgruppen belanglos. Durch pyramidale Inversion geht z.B. III in III' über, welches aber mit III identisch ist. Eine Umwandlung von III in IV ist durch pyramidale Inversion der Sulfinylgruppe nicht möglich.

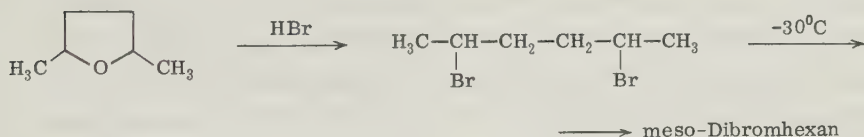


Findet nun eine Isomerisierung der Sulfinylgruppe statt, ohne daß eine Bindung gebrochen wird (pyramidale Inversion), so sollte sich ausschließlich I in II bzw. II in I umwandeln. An III/IV, eingesetzt als Racemat, dürfte keine Veränderung festgestellt werden.

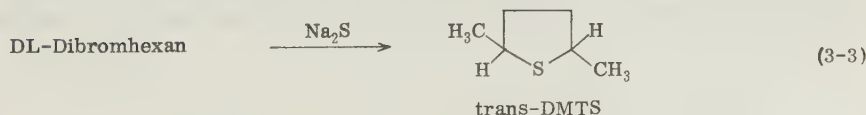
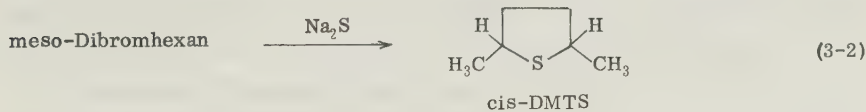
Läuft dagegen die Isomerisierung über ein Diradikal ab, so sollte durch Rekombination aus I bzw. II auch III/IV entstehen können. Umgekehrt sollte aus III/IV auch I und II gebildet werden.

3.1 Zur Darstellung von DMTSO

Die Darstellung von 2,5-Dimethyltetrahydrothiophen (DMTS) erfolgte nach bekannten Verfahren (68) aus käuflichem 2,5-Dimethyltetrahydrofuran, das durch Umsetzung mit Bromwasserstoffgas in Dibromhexan übergeführt wurde. Das 2,5-Dibromhexan kann in die meso- und DL-Verbindung getrennt werden (69). Leider verlief der Ring-schluß des Dibromids mit Natriumsulfid nicht mit 100proz. Stereospezifität, so daß keine sterisch einheitlichen Produkte erhalten wurden.



Das DL-Dibromhexan bleibt flüssig zurück.



Durch Oxidation entsteht dann aus DMTS das gewünschte Sulfoxid DMTSO. Durch Wahl eines geeigneten Oxidationsmittels kann das entstehende Sulfoxidisomerenverhältnis

beeinflusst werden (70). So gelang es, mit t-Butylhypochlorit aus cis-DMTS bevorzugt I, mit Phenyljodosodichlorid bevorzugt II herzustellen. Das Enantiomerenpaar III/IV wurde aus trans-DMTS durch vorsichtige Oxidation mit Wasserstoffperoxid dargestellt.

Trennung der isomeren Sulfoxide

Die Analyse von Mischungen isomerer DMTSO erfolgte gaschromatographisch. Da sich die Verbindungen auf Stahlsäulen zersetzen, konnte eine Trennung nur auf Glaskapillarsäulen erreicht werden, die mit Polypropylenglykol als Trennflüssigkeit beschichtet waren ⁺⁾ .

Die Reindarstellung der einzelnen Isomeren gelang ebenfalls nur durch präparative Gaschromatographie ⁺⁺⁾ . Dadurch konnte in den günstigsten Fällen eine Anreicherung eines Isomers bis zu 98 % erreicht werden.

Zuordnung der Peaks im Gaschromatogramm zu den Isomeren

Eine Mischung der vier Isomeren DMTSO läßt sich gaschromatographisch in drei Komponenten A, B und C aufspalten. Die Wechselwirkung des Sulfoxids mit der polaren Trennflüssigkeit soll über das Sauerstoffatom der Sulfinylgruppe erfolgen (71). Deswegen wird das Isomer I, bei dem das Sauerstoffatom durch die zwei Methylgruppen abgeschirmt ist, als erstes von der Säule eluiert (Peak A). Danach folgt das Enantiomerenpaar III/IV (Peak B). III und IV lassen sich auf der verwendeten Trennflüssigkeit prinzipiell nicht trennen. Die längste Retentionszeit hat Isomer II (Peak C).

Diese Zuordnung kann mit Hilfe der NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Alle drei durch präparative Gaschromatographie gewonnenen Komponenten zeigen in Deuteriochloroform das gleiche Spektrum mit identischen chemischen Verschiebungen. Die Protonen der Methylgruppen (H_β) erscheinen darin als Dublett, während bei etwas tieferem Feld die Methylen- und daran anschließend die Methinprotonen (H_α) Multipletts

⁺⁾ Herrn H. Husmann und ⁺⁺⁾ Herrn Kötter, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim/Ruhr, danke ich herzlich für Ausarbeitung der Trennung. Ebenso danke ich Herrn Dr. G. Schomburg für die mir überlassenen Glaskapillarsäulen.

ergeben. In Benzol jedoch werden bei den verschiedenen Isomeren die Linien in unterschiedlichem Ausmaß nach höherem Feld verschoben.

Erklärt wird die Erscheinung mit der Annahme von Stoßkomplexen des Benzols mit dem polaren Substrat (72,73). Der Sulfinyldipol soll darin auf der sechszähligen Symmetrieachse des Benzols liegen. Der Schwefel als positives Ende des Dipols ist dem Benzolring zugewandt. Auf der Seite des Benzols liegende Protonen werden in dem orientierten Komplex stärker abgeschirmt als Protonen, die im DMSO-Ring auf der Seite des Sauerstoffatoms liegen.

Wie Tab. 3-1 zeigt, werden in Komponente C die Methylprotonen in Benzol viel stärker nach höherem Feld verschoben als in A. Die Methylgruppen müssen in C also zum Sauerstoffatom in anti-Stellung stehen, während in A diese auf der Seite des Sauerstoffatoms sind. Die entsprechende Aussage läßt sich auch aus der Verschiebung der Methinprotonen (H_α) ableiten. In B spaltet schließlich in Benzol das Dublett der Methylprotonen in zwei Dubletts auf. Die Methylgruppen müssen hier in unterschiedlicher Entfernung zum Benzolring stehen. Bei B kann es sich also nur um die trans-Dimethylverbindung handeln.

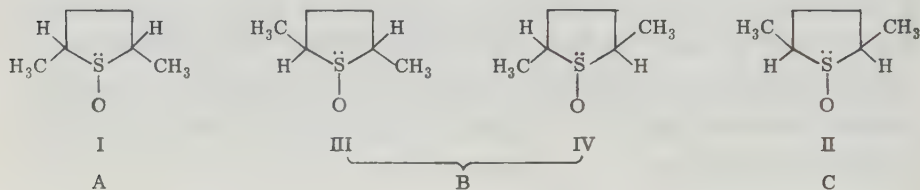
Tab. 3-1 NMR-Spektrum der reinen Isomeren von DMSO

Resonanzlinien der Methin (H_α) - und Methyl- (H_β) -
protonen in Deuteriochloroform und Benzol

Kompon.	δ_{CDCl_3}		$\delta_{\text{C}_6\text{H}_6}$		$\delta_{\text{CDCl}_3} - \delta_{\text{C}_6\text{H}_6}$	
	H_α	H_β	H_α	H_β	H_α	H_β
A	2.9		2.2		+0.7	
		1.45		1.22		
		1.34		1.10		+0.23
B	3.0		2.7		+0.3	
		1.45		1.23		
				1.12		+0.22
		1.33		0.92		
				0.80		+0.53
C	3.0		2.7		+0.3	
		1.45		1.03		
		1.33		0.91		+0.42

Varian A60 Spektrometer; Reinheit der Isomeren 95%

Die sich aus der Verschiebung der Linien in Benzol ergebende Zuordnung deckt sich also voll mit der Zuordnung, die aus den gaschromatographischen Retentionszeiten erhalten wird. Die einzelnen Isomeren haben demnach folgende Strukturformeln:



Komponente B, die als Racemat vorliegt, kann unter den gewählten analytischen Bedingungen nicht weiter aufgetrennt werden.

UV-Spektrum von DMTSO

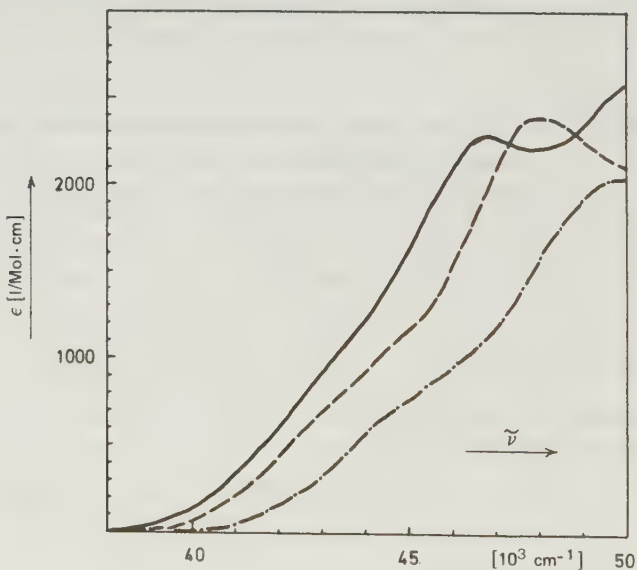


Abb. 3-1 UV-Spektrum von 2,5-Dimethyltetrahydrothiophen-1-oxid
 (Fraktion B 95 %)
 in Cyclohexan (—); in Acetonitril (---); in Methanol (-·-·-)

In Cyclohexan beginnt die Absorption von DMTSO bei etwa 270 nm ($37\,000\text{ cm}^{-1}$). Das einzige Maximum über 200 nm liegt um 214 nm ($46\,700\text{ cm}^{-1}$; $\epsilon = 2.300$). Um $43\,000\text{ cm}^{-1}$ ist eine flache Schulter erkennbar. In Methanol wird das Maximum um ca. 3.000 cm^{-1} , die Schulter dagegen nur um ca. 1.000 cm^{-1} hypsochrom verschoben.

Sehr wahrscheinlich handelt es sich hier wieder um einen ($n \rightarrow \pi^*$)-Übergang, wobei ein Elektron des freien Elektronenpaares am Sauerstoff angeregt wird. Wenn man annimmt, daß die Blauverschiebung der Bande in Methanol auf der Stabilisierung des Grundzustandes des Sulfoxids durch Wasserstoffbrückenbindungen beruht, läßt sich die Stärke der Wasserstoffbrücke $\text{S}^{\oplus}-\text{O}^{\ominus} \cdots \text{H}-\text{O}-\text{CH}_3$ zu 8 bis 9 kcal/Mol abschätzen.

3.2 Direkte Belichtung von DMTSO mit Licht der Wellenlänge 254 nm (Quarzglas)

Die Photolysen von DMTSO wurden in sauerstofffreien Lösungen des Sulfoxids in Acetonitril untersucht. Als Strahlungsquelle diente auch hier ein photochemischer Reaktor nach Srinivasan-Griffin, der mit 16 Quecksilberniederdrucklampen bestückt war.

Quantenausbeuten

Das DMTSO zersetzt sich bei der Bestrahlung mit 254 nm-Licht. Unter der Vielzahl der Reaktionsprodukte konnte DMTS durch Mischidentifizierung (Kap. 4.4.3) nachgewiesen werden. Das entsprechende Sulfon DMTSO₂ ist dagegen nicht unter den Reaktionsprodukten zu finden.

Als Nebenreaktion laufen aber auch Isomerisierungen von DMTSO ab. Folgende Umsatz-Zeit-Kurve für das Isomer I (Fr. A) zeigt deutlich, daß sowohl III/IV (B) als auch II (C) zunehmen, allerdings II viermal stärker als III und IV.

Aus den Steigungen lassen sich die Quantenausbeuten durch Division durch den Quantenstrom I_0 bestimmen (Aktinometer Kap. 4.2.4). Im Einzelnen ergaben sich folgende Werte:

Verschwinden von I	$\Phi = 0.2 \text{ bis } 0.3$
Bildung von III/IV	$\Phi = 0.005$
Bildung von II	$\Phi = 0.02$

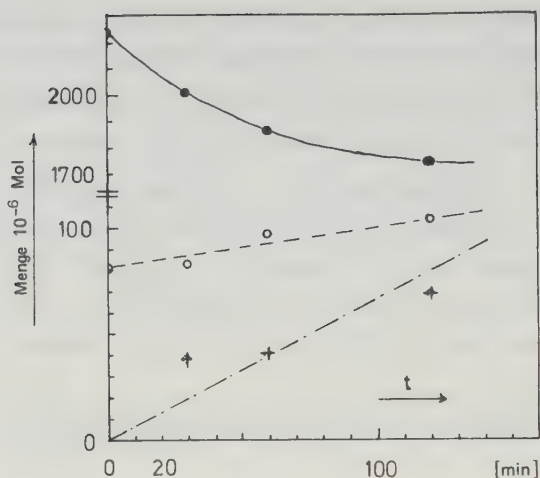


Abb. 3-2 Photolyse von DMTSO (Isomer I) Umsatz-Zeit-Kurve
 Isomer I ($\bullet$, —); III/IV ($\circ$, ----); II ($+$, - · - ·)
 Srinivasan-Griffin-Reaktor; 16 Hg-Niederdrucklampen
 254 nm; $c = 0.23 \text{ Mol/l}$; jeweils in 10 ml Acetonitril

Von den Isomeren III/IV und II waren ähnliche Umsatz-Zeit-Kurven leider nicht zu erhalten, da deren Reindarstellung durch präparative Gaschromatographie mit weitaus geringeren Ausbeuten realisiert werden konnte als von Isomer I. Von II konnte trotzdem genug Material für einige orientierende Versuche gesammelt werden. Die Quantenausbeute beträgt für das

Verschwinden von II	$\Phi = 0.2$
Bildung von III/IV	$\Phi = 0.02$
Bildung von I	$\Phi = 0.08$

Die Hauptreaktion eines angeregten DMTSO ist eine Zersetzungsreaktion, deren erster Schritt wahrscheinlich eine α -Spaltung ist. Das entstehende Diradikal rekombiniert dann in untergeordnetem Maße zum Sulfoxid. Die Bildung von III/IV aus I bzw. II kann nur über eine diradikalische Zwischenstufe erklärt werden.

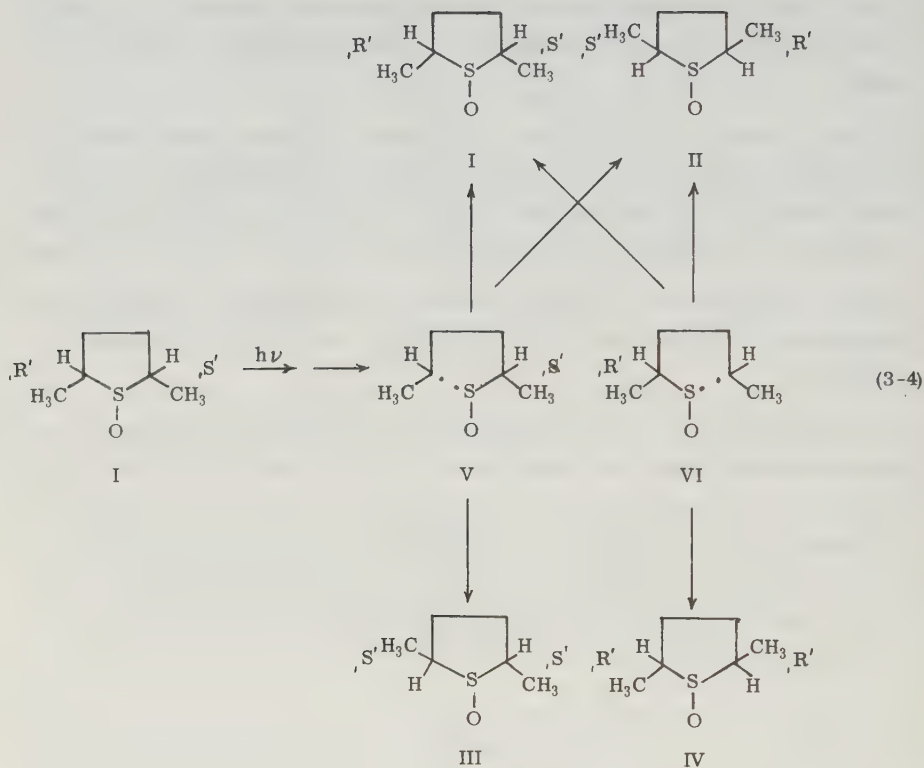
Aus dem angeregten Isomer I können durch α -Spaltung zwei Diradikale entstehen, die sich in der Chiralität des noch mit dem Schwefel verbundenen α -C-Atoms unterscheiden.

Ordnen sich die Methylgruppen bei der Rekombination wieder cisständig an, so entscheidet die Anordnung der Sulfinylgruppe, ob wieder I zurückgebildet wird oder ob II entsteht.

Ordnen sich dagegen die Methylgruppen transständig an, so kann aus dem Diradikal mit S-Konfiguration am α -C-Atom (V) ausschließlich III entstehen, während aus dem anderen Diradikal (VI) entsprechend nur IV gebildet werden kann. Die zwei Anordnungsmöglichkeiten der Sulfinylgruppe führen hier zu keinen unterscheidbaren Verbindungen.

Wenn man annimmt, daß bei der Rekombination alle Anordnungen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit entstehen können, sollte man ausgehend von I folgende Isomerenverteilung erwarten:

Aus 8 Molekülen I mögen durch α -Spaltung je 4 Diradikale V und VI entstehen. Bei der Rekombination sollten sich dann jeweils bei 2 Diradikalen V und VI die Methylgruppen cis und bei den anderen beiden trans anordnen. Im Falle der cis-Verknüpfung kann sich die Sulfinylgruppe syn bzw. anti zu den Methylgruppen einstellen. Aus den insgesamt vier cis-verknüpften Diradikalen entstehen so zwei Moleküle I und zwei Moleküle II. Im Falle der trans-Verknüpfung entstehen dagegen aus den vier Diradikalen V und VI je zwei Moleküle III und IV.



Man sollte also erwarten, daß aus I die Isomeren II und III/IV im Verhältnis $\text{II} : \text{III/IV} = 1 : 2$ gebildet werden. Die Quantenausbeuten der Bildung von III/IV sollte doppelt so groß sein wie die Quantenausbeute der Bildung von II.

Eine analoge Überlegung gilt natürlich für die Belichtung von Isomer II.

Die Photolysen von I und II zeigen jedoch, daß entgegen der Voraussage aus I ganz bevorzugt II und nur in untergeordnetem Maße III/IV gebildet wird. Das experimentell bestimmte Verhältnis der Quantenausbeuten der Bildung von II bzw. III/IV aus I beträgt:

$$\Phi_{\text{II}} : \Phi_{\text{III/IV}} = 4 : 1$$

Für II wird entsprechend gefunden

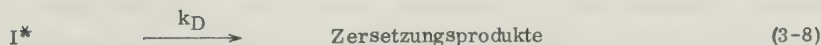
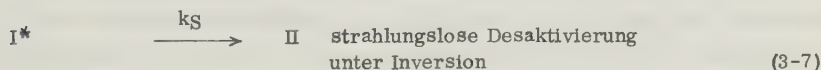
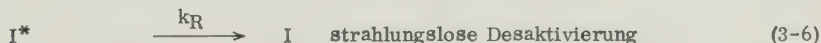
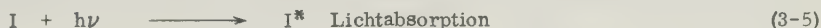
$$\Phi_{\text{I}} : \Phi_{\text{III/IV}} = 4 : 1$$

Aus diesem Ergebnis muß der Schluß gezogen werden, daß die Umwandlung von I in II bzw. von II in I nicht über eine α -Spaltung mit anschließender Rekombination ablaufen kann, sondern daß die Isomerisierung der Sulfinylgruppe zum überwiegenden Teil über eine pyramidale Inversion erfolgt.

In aliphatischen Sulfoxiden ist im Gegensatz zu den aromatischen die Zersetzung die Hauptreaktion. Obwohl bei unseren Verbindungen sich das Radikalpaar im gleichen Molekül befindet, spielt die intramolekulare Rekombination nur eine untergeordnete Rolle.

Die Summe der Quantenausbeuten der Zersetzung und aller Isomerisierungsreaktionen beträgt ~ 0.4 . Fluoreszenz wurde bisher bei keinem Sulfoxid beobachtet. Über die Hälfte der vom Sulfoxid absorbierten Energiemenge wird auf einem Weg abgegeben, der zu keinen erkennbaren Veränderungen am Molekül führt.

Ungeachtet der Tatsache, daß bisher nicht geklärt ist, von welchem Anregungszustand die Photoreaktionen des DMTSO ausgehen, kann für Isomer I bzw. II folgendes vereinfachte Reaktionsschema aufgestellt werden:



Daraus läßt sich die Quantenausbeute der strahlungslosen Desaktivierung Φ_I und die Quantenausbeute der pyramidalen Umwandlung Φ_{II} berechnen zu:

$$\Phi_I = \frac{k_R}{k_R + k_S + k_D} \quad (3-9)$$

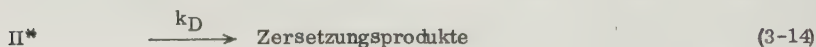
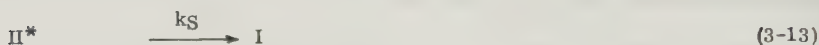
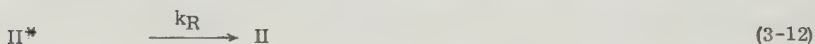
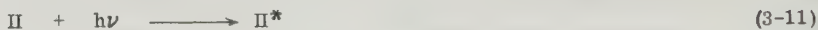
$$\Phi_{II} = \frac{k_S}{k_R + k_S + k_D} \quad (3-10)$$

(Hier wird angenommen, daß die Rekombination des Diradikals zu I bzw. II gegenüber Prozeß 3-6 und 3-7 vernachlässigt werden kann)

Berücksichtigt man nun, daß $\Phi_I \approx 0.6$ und $\Phi_{II} \approx 0.02$ ist, so läßt sich für das Verhältnis $k_R : k_S$ berechnen:

$$\frac{k_R}{k_S} = \frac{\Phi_I}{\Phi_{II}} = \frac{0.6}{0.02} = 30$$

Entsprechend kann für das System II angesetzt werden:



$$\frac{k_R}{k_S} = \frac{\Phi_{II}}{\Phi_I} = \frac{0.7}{0.08} = 9$$

Wie schon beim singulettangeregten Methyl-p-tolylsulfoxid zeigt sich auch hier, daß die Rückkehr von I^* bzw. II^* in den Grundzustand bevorzugt unter Retention der Konfiguration am Schwefel erfolgt. Daraus kann man schließen, daß die Sulfinylgruppe auch im angeregten Zustand bei Raumtemperatur weitgehend konfigurationsstabil ist.

3.3 Sensibilisierte Photolyse von DMTSO; orientierende Versuche

Aus Sensibilisierungsversuchen können Informationen über Natur und Energieinhalt des reagierenden angeregten Zustandes des Sulfoxids erhalten werden (Kap. 2.3). Hier wurden einige orientierende Vorversuche mit Benzol, Naphthalin, Benzophenon und Carbazol ausgeführt.

Naphthalin erweist sich als wirkungslos, vermutlich weil dessen Singulett- wie Triplettenergie unter den entsprechenden Energien des Sulfoxids liegt. Ebenso wird mit Carbazol in reinem Acetonitril keine Reaktion beobachtet.

Tab. 3-2 Carbazolsensibilisierte Photolyse von DMTSO
in Acetonitril und Cyclohexan

$c_{\text{Sens.}}$ (Mol/l)	c_{SO} (Mol/l)	t min	I	III/IV	II
0.0078 Acetonitril	0.3502	0	2950 ± 110	160 ± 6	390 ± 25
		60	3000 ± 190	156 ± 8	410 ± 50
0.0055 Cyclohexan	0.0276	0	8 ± 1	205 ± 11	64 ± 4
		120	9	199	64

Srinivasan-Griffin-Reaktor RPR 100; 300 nm-Lampen; in 10 ml Lösung; alle Mengenangaben in 10^{-6} Mol; die Fehlergrenzen sind Näherungsstandardabweichungen;

$c_{\text{Sens.}}$ = Konzentration von Carbazol in Mol/l; c_{SO} = Konzentration des Sulfoxids in Mol/l

Dagegen wird mit Benzophenon starke Zersetzung, aber auch etwas Isomerisierung gefunden.

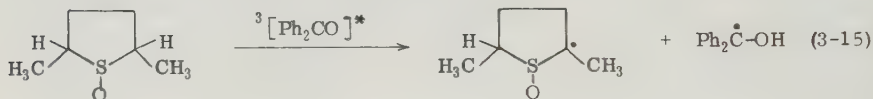
Tab. 3-3 Benzophenonsensibilisierte Photolyse von DMTSO
in Cyclohexan

c_{B}	c_{SO}		I	III + IV	II
0.059	0.029	unbel.	10	210	67
		bel.	13	37	46
		Diff.	+ 3	- 173	- 21
0.057	0.035	unbel.	291	22	36
		bel.	74 ± 4	53 ± 1	63 ± 3
		Diff.	- 215	+ 31	+ 27

Srinivasan-Griffin-Reaktor; 350 nm-Lampen; Belichtungszeit 120 min; Volumen der belichteten Lösung 10 ml; alle Mengenangaben in 10^{-6} Mol; c_{B} = Konzentration an Benzophenon in Mol/l; c_{SO} = Konzentration des Sulfoxids in Mol/l

Hier entstehen nun aus Isomer I gleiche Mengen der beiden anderen Isomeren. Da Carbazol, das die gleiche Triplettenergie wie Benzophenon hat, völlig wirkungslos ist, sollte es sich bei der Reaktion mit Benzophenon nicht um eine Energieübertragung unter Bildung von triplettangeregtem I handeln.

Benzophenon reagiert wie andere Ketone im $^3(n, \pi^*)$ -Zustand mit geeigneten Reaktionspartnern unter Wasserstoffabstraktion zum Ketylradikal (65,66). Auf unseren Fall übertragen muß man deshalb folgende Reaktion diskutieren:



Eine genauere Klärung dieser Reaktion muß jedoch weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Mit Benzol als Sensibilisator wurde bei Einsetzen eines Gemisches, welches zu über 80 % aus dem Racemat III/IV bestand, nur Zersetzung und keine Umwandlung in Isomer I und II beobachtet. Dies spricht auch im benzolsensibilisierten Fall wiederum gegen einen Umwandlungsmechanismus über ein Diradikal, wie er in Schema 3-4 S.88 diskutiert wurde.

Tab. 3-4 Benzolsensibilisierte Photolyse von DMTSO
in Acetonitril

$c_{\text{Sens.}}$ (Mol/l)	c_{SO} (Mol/l)	t min	I	III/IV	II
0.005	0.2133	0	74 ± 4	1720 ± 90	340 ± 15
		67	92 ± 8	1450 ± 65	360 ± 15

Srinivasan-Griffin-Reaktor RPR 100; 16 Hg-Niederdrucklampen 254 nm;
in 10 ml Lösung; alle Mengenangaben in 10^{-6} Mol; die Fehlergrenzen sind
Näherungsstandardabweichungen; $c_{\text{Sens.}}$ = Konzentration des Benzols in
Mol/l; c_{SO} = Konzentration des Sulfoxids in Mol/l.

4 Zusammenfassung

Bei der Belichtung von R-Methyl-p-tolylsulfoxid in Acetonitril wird eine Abhängigkeit der Reaktivität der Verbindung von der Energie des eingestrahnten Photons festgestellt. Die Anregung des Sulfoxids mit 300 nm-Strahlung (entsprechend einer Anregungsenergie von 95 kcal/Mol) bewirkt ausschließlich die Inversion der Sulfinylgruppe mit einer Quantenausbeute $\Phi_{RS} = 0.13$, während bei der Anregung mit 254 nm-Strahlung (≈ 113 kcal/Mol) die Inversion als Hauptreaktion mit $\Phi_{RS} = 0.25$ und die Zersetzung des Sulfoxids mit $\Phi_V = 0.05$ als Nebenreaktion beobachtet wird.

Bei der sensibilisierten Photolyse von Methyl-p-tolylsulfoxid wird eine ähnliche Abhängigkeit von der Singulettenergie des Sensibilisators gefunden. Inversion und Zersetzung werden nur von Sensibilisatoren bewirkt, deren Singulettenergie E_S über 95 kcal/Mol liegt. Von Sensibilisatoren mit $E_S \leq 92$ kcal/Mol wird dagegen nur die Inversion sensibilisiert.

Beide Befunde belegen, daß es im Methyl-p-tolylsulfoxid, wie auch aus der Analyse des UV-Spektrums geschlossen werden kann, zwei unterste angeregte Zustände gibt, die in verschiedenen Chromophoren im Molekül "lokalisiert" sind. Bei 300 nm wird ein ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergang im Benzolring angeregt, während die Anregung bei 254 nm wahrscheinlich in einem ($n \rightarrow \pi^*$)-Übergang eines am Sauerstoff lokalisierten n-Elektrons besteht. Zwischen beiden Anregungszuständen wird nur eine schwache Wechselwirkung angenommen.

Sensibilisierungsversuche wie Löschexperimente mit 1.3.-Pentadien lassen den Schluß zu, daß Inversion und Zersetzung ausschließlich von Singulettzuständen des Sulfoxids ausgehen.

Der erste Schritt bei der Zersetzung des Sulfoxids ist eine homolytische Spaltung einer der beiden C-S-Bindungen (α -Spaltung). Das Methyl- bzw. das Tolylnradikal abstrahieren vom Lösungsmittel Wasserstoff und bilden Methan ($\Phi_M = 0.023$) bzw. Toluol ($\Phi_T = 0.017$). Die Entstehung von p-Kresol ($\Phi_K = 0.001$) kann als Kombination von Tolylnradikal mit dem Methylsulfinylradikal zu einem Sulfensäureester erklärt werden, der dann in Thiyl- und Kresylradikal spaltet.

Die photochemische Racemisierung von Methyl-p-tolylsulfoxid läuft sehr wahrscheinlich über eine pyramidale Inversion der Sulfinylgruppe ab. Die Rekombination der durch

α -Spaltung gebildeten Radikale im Lösungsmittelkäfig kann dagegen keine Rolle bei der Inversion spielen. Das Verhältnis der Quantenausbeuten von Inversion zu α -Spaltung bzw. Verschwinden des Sulfoxids ist praktisch unabhängig von der Viskosität des Lösungsmittels. Dieser Befund erhält noch mehr Beweiskraft dadurch, daß bei der p-Kresolbildung offensichtlich ein Käfigeffekt beobachtet wird. Hier nimmt das Verhältnis der Quantenausbeuten von Toluol zu p-Kresol mit steigender Viskosität des Lösungsmittels stark ab.

Eine Auswertung der Konzentrationsabhängigkeit der Quantenausbeuten bei den sensibilisierten Photolysen (steady-state-Kinetik) zeigt, daß die Energieübertragungskonstante k_{ET} mit der Fluoreszenzlöschkonstanten und die auf unendliche Sulfoxidkonzentration extrapolierten Quantenausbeuten mit den entsprechenden Quantenausbeuten der direkten Photolysen übereinstimmen. Diese Befunde lassen sich ebenfalls nur mit einem Singulettmechanismus vereinbaren.

Aus der Abnahme der Fluoreszenzlöschkonstanten mit sinkender Sensibilisatorenergie läßt sich der Energieinhalt des O-O-Übergangs des untersten angeregten Zustands des Sulfoxids abschätzen. Der Energieinhalt ergibt sich (in Übereinstimmung mit dem aus der Endabsorption des Sulfoxids erhaltenen Wert) zu 97 kcal/Mol.

Wenn 2.5.-Dimethyltetrahydrothiophen-1-oxid (DMTSO) mit 254 nm-Strahlung belichtet wird, ist die Hauptreaktion das Verschwinden des DMTSO mit einer Quantenausbeute $\Phi_V = 0.2$ bis 0.3. Die Isomerisierung der Sulfinylgruppe mit $\Phi = 0.02$ und des α -Kohlenstoffatoms mit $\Phi = 0.005$ sind demgegenüber nur Nebenreaktionen. Auch hier ist die Inversion der Sulfinylgruppe im Wesentlichen als pyramidales Umklappen und nicht als Spaltungs-Rekombinations-Mechanismus zu beschreiben.

Das Methyl-p-tolylsulfoxid ist im Gegensatz zu den aliphatischen Sulfoxiden gegenüber Bestrahlung mit 254 nm-Licht bemerkenswert stabil. Dieser Umstand kann einem intramolekularen Energieübergang von der Sulfinylgruppe zum Benzolring zugeschrieben werden. Dadurch wird der (π, π^*)-Anregungszustand erreicht, von dem aus nur die Desaktivierung zum Grundzustand möglich ist.

Bei Belichtung von Sulfoxiden in Cyclohexan kann die Wasserstoffabstraktion vom Lösungsmittel als eine weitere Reaktion einer angeregten Sulfinylgruppe beobachtet werden. Dagegen konnte die in der Literatur beschriebene Bildung von Singulett-Sauerstoff aus elektronisch angeregten Sulfoxiden mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

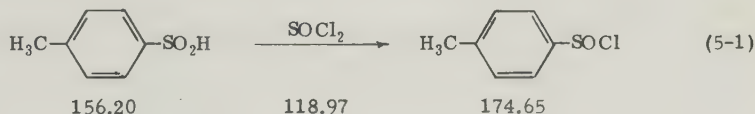
5 Experimenteller Teil

5.1 Darstellung der benötigten Verbindungen

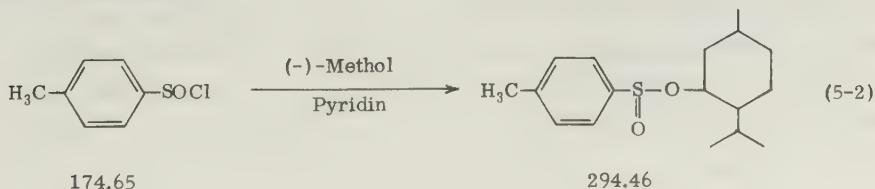
Die Darstellung der Sulfoxide und der anderen Substanzen, die zur Identifizierung der Belichtungsprodukte benötigt wurden, gelang nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren. Teilweise mußten diese jedoch modifiziert werden, um zu reinen, insbesondere sulfonfreien Sulfoxiden zu gelangen.

5.1.1 R-Methyl-p-tolylsulfoxid

Durch Umsetzung mit Thionylchlorid entsteht aus käuflicher p-Toluolsulfinsäure das p-Toluolsulfinsäurechlorid, das mit (-)-Menthol zum (-)-Menthyl-p-toluolsulfinsäure-ester umgesetzt wird (74).



0.1 Mol (15.6 g) p-Toluolsulfinsäure werden in 20 ml absolutem Äther mit 0.7 Mol (55 ml) frisch destilliertem Thionylchlorid versetzt, so daß der Äther unter Rückfluß siedet. Nach einstündigem Stehen bei Raumtemperatur werden Äther und Thionylchlorid im Vakuum abdestilliert (10 Torr; Badtemp. 75°C). Die letzten Reste des Thionylchlorids werden im Ölpumpenvakuum abgezogen. Die Ausbeute an rohem p-Toluolsulfinsäurechlorid ist quantitativ.



Zu den 0.1 Mol p-Toluolsulfinsäurechlorid, das in 50 ml abs. Äther gelöst wird, werden 0.09 Mol (14.1 g) (-)(1R)-Menthol in 9 ml abs. Pyridin und 10 ml abs. Äther unter starkem Rühren zugegeben. Zuvor wurde diese Lösung über Molekularsieb 3 Å getrocknet. Man läßt die Reaktionsmischung noch eine halbe Stunde stehen und wäscht die

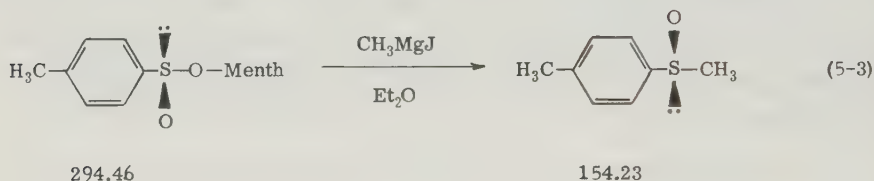
Ätherphase dann mit 1n-Salzsäure und mit Wasser. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl im dreifachen Volumen Methanol gelöst. In der Kälte (0°C) kristallisiert der Ester mit der S-Konfiguration am Schwefel aus (75).

Ausb. 0.01 Mol (3.0 g; 11 %)

Schmp. 98-100°C (Lit. (29) 106-107°C)

$[\alpha]_D^{20} = -177^\circ$ (c = 0.8 g/100 ml; Aceton) (Lit. (29) -198°)

Der Sulfinsäureester wird mit Methylmagnesiumjodid zum R-Methyl-p-tolylsulfoxid umgesetzt (76).



Aus 0.015 Mol (2.14 g) Methyljodid, 0.045 Mol (1.1 g) Magnesiumspänen und 100 ml abs. Äther wird eine Lösung von Methylmagnesiumjodid hergestellt, die unter Stickstoff vom überschüssigen Magnesium abfiltriert wird. Während 30 min wird diese Lösung einer kräftig gerührten Lösung von 0.01 Mol (3.0 g) Menthyl-p-toluolsulfinsäureester in 100 ml abs. Äther bei 0°C zugegeben. Gegen Ende der Reaktion fällt ein weißer flockiger Niederschlag aus. Nachdem die Mischung 30 min bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird die Ätherphase mit 20 ml einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung geschüttelt und dann fünfmal mit je 20 ml Wasser extrahiert. Die Wasserphase wird mit Natriumchlorid gesättigt und dreimal mit je 30 ml Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und dem Abdampfen des Lösungsmittels bleibt das rohe Sulfoxid meist kristallin zurück. Nach Umkristallisieren aus Petroläther (60-80) wird das R-Methyl-p-tolylsulfoxid rein erhalten.

Ausb. 4.6 mMol (0.70 g; 46 %)

Schmp. 75-77°C (Lit. (19) 73-74.5°C)

$[\alpha]_D^{20} = 195^\circ$ (c = 0.2 g/100 ml; Chloroform)

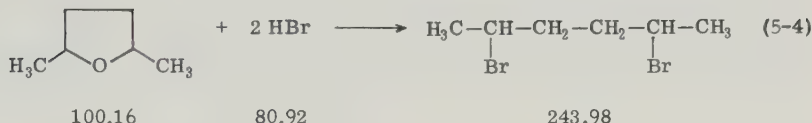
Analyse:

	C	H	S
ber. %	62.30	6.54	20.79
gef. %	62.42	6.58	20.81

NMR:	Proton	δ (ppm)
	R-SO-CH ₃	2.67
	Ar-CH ₃	2.40
	aromatische H	7.24 7.39 7.49 7.63
	(AA'BB'-Spektrum; J = 8.5 Hz)	

5.1.2 2.5-Dimethyltetrahydrothiophen-1-oxid (DMTSO)

Dibromhexan (77)



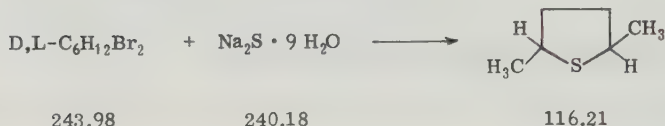
Bromwasserstoffgas, das aus Tetralin und Brom entwickelt wird, wird in 2.5 Mol (250 g) 2.5-Dimethyltetrahydrofuran, das unter Rückfluß kocht, eingeleitet. Das Ende der Reaktion (ca. 13 Stdn.) wird durch das Auftreten von Bromwasserstoffgas im Rückflußkühler erkannt. Das Rohprodukt wird anschließend mit Wasserdampf überdestilliert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat fällt beim Kühlen der öligen Flüssigkeit auf -30°C das meso-2.5-Dibromhexan kristallin aus. Die Kristalle werden abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert.

Ausb. 0.675 Mol (164.8 g; 27 %)

Schmp. 39-40°C (Lit. (69) 39.4°C)

Das zurückbleibende D,L-Dibromhexan wird fraktioniert destilliert. Sdp. 86-86.5 (12 Torr). Das Produkt enthält immer noch ca. 20% meso-Verbindung.

2.5-Dimethyltetrahydrothiophen (DMTS) (68)



Zu einer unter Rückfluß kochenden Lösung von 0.2 Mol (56 g) Natriumsulfid in 44 ml Wasser werden 0.2 Mol (48.8 g) 2.5.-Dibromhexan in 110 ml Äthanol und weitere 0.2 Mol $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 44 ml Wasser während zwei Stunden zugetropft. Nachdem die Mischung nochmals zwei Stunden gekocht worden ist, wird das Produkt mit Wasserdampf überdestilliert. Das Destillat wird mit Äther oder Methylenchlorid extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel entfernt, und das rohe Sulfid wird destilliert.

Ausb. 0.116 Mol (13.5 g; 58 %)

Sdp. cis 77°C (100 Torr)

trans 58°C (60 Torr)

Bei Destillation bei Normaldruck zersetzen

sich die Sulfide geringfügig

n_D^{20} cis: 1.4816 (Lit. (68) 1.4799)

trans: 1.4736 (Lit. (68) 1.4776)

NMR in CDCl_3

Dublett = 1.27 und 1.37 (6H)

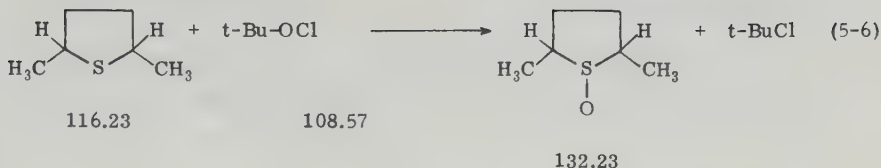
Multiplett = 2 - 2.5 (4H)

Multiplett = 3.2 - 3.7 (2H)

Oxidation von DMTS zu DMTSO

Wie schon in Kap. 3.1 ausgeführt wurde, kann bei der Oxidation von cis-DMTS durch die Wahl des Oxidationsmittels die Stereochemie am Schwefel im entstehenden Sulfoxid beeinflußt werden.

t-Butylhypochlorit



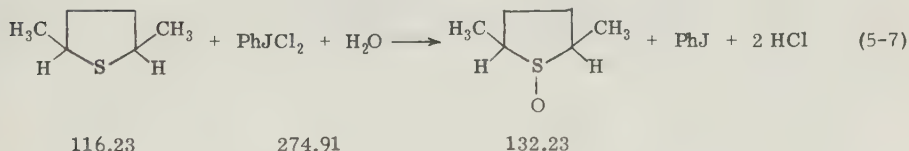
0.2 Mol (21.6 g) t-Butylhypochlorit (78) wird bei -70°C zur Lösung von 0.2 Mol (23.36 g) cis-DMTS in 1.8 l Methanol getropft. Nachdem sich die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt hat, werden 10 g festes Kaliumcarbonat zugesetzt. Das Methanol wird abdestilliert und der Rückstand mit Methylenchlorid extrahiert. Nach dem Waschen mit Wasser und dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert und das rohe Sulfoxid destilliert.

Ausb. 0.106 Mol (14.0 g; 53 %)

Sdp. $63-64^{\circ}\text{C}$ (0.3 Torr)

Es entsteht überwiegend das Isomer I (93 %)

Phenyljodosodichlorid (79)



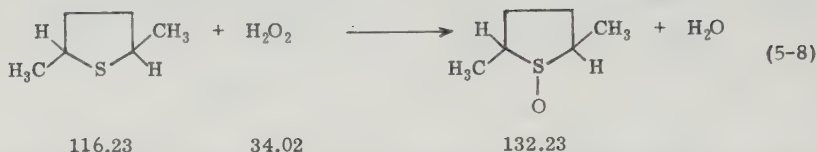
0.1 Mol (27.5 g) Phenyljodosodichlorid (80) in 50 ml wasserfreiem Pyridin werden unter Lichtausschluß zu 0.1 Mol (11.6 g) cis-DMTS zugetropft. Dann wird die Reaktionsmischung mit 250 ml Chloroform verdünnt und zweimal mit 2n-Schwefelsäure und dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird durch eine kurze Vigreuxkolonne destilliert.

Ausb. 0.065 Mol (8.6 g; 89 %)

Sdp. $74-75^{\circ}\text{C}$ (1 Torr)

Es entsteht vorwiegend Isomer II (89 %)

Wasserstoffperoxid



1.07 Mol (124.7 g) eines Gemisches von 75 % trans-DMTS und 25 % cis-DMTS werden bei 0°C so langsam mit 1.07 Mol (123 g) 30proz. Wasserstoffperoxidlösung versetzt, daß die Temperatur der Reaktionsmischung nicht über +5°C steigt. Das zweiphasige System wird danach im schmelzenden Eisbad und dann bei Raumtemperatur geführt. Nach zwei Tagen wird das unumgesetzte Sulfid mit Wasserdampf abdestilliert. Das Sulfoxid wird mit Methylenchlorid extrahiert, das Extrakt über Magnesiumsulfat getrocknet und dann destilliert.

Ausb. 0.67 Mol (89 g; 63 %)

Sdp. 67.5-68.5°C (0.8 Torr)

IR 1025 cm⁻¹ (SO-Streckschwingung)

NMR in CDCl₃ Dublett δ = 1.43 und 1.31 ppm

Multiplett δ = 1.5 bis 3.2 ppm

Analyse	C	H	S
ber. %	54.50	9.15	24.26
gef. %	54.41	9.09	23.57

Isomer III/IV war in diesen Proben zu ca. 75 % angereichert. Eine Destillation mit einer Drehbandkolonne bei 0.2 Torr brachte keine Anreicherung von III/IV.

5.2 Arbeitsmethoden bei den Belichtungen

Die Photoreaktionen der beschriebenen Sulfoxide wurden in Lösung untersucht. Als Lösungsmittel dienten Acetonitril oder Cyclohexan Uvasol der Fa. Merck, die ohne weitere Reinigung eingesetzt wurden.

5.2.1 Vorbereitung der Proben

Sämtliche Glasgeräte, mit denen das Belichtungsgut in Berührung kommt, müssen quecksilberfrei sein, um quecksilbersensibilisierte Reaktionen zu vermeiden. Daher wurden alle benötigten Kolben und Hähne vor Verwendung mit konzentrierter Salpetersäure behandelt und dann mit Wasser gründlich nachgespült.

Zur Unterbindung von Löschreaktionen durch molekularen Sauerstoff und um bei der Belichtung entstehende gasförmige Produkte quantitativ bestimmen zu können, wurden die Photolysen mit vollständig entgasten Lösungen ausgeführt.

Dazu diente folgender Versuchsaufbau:

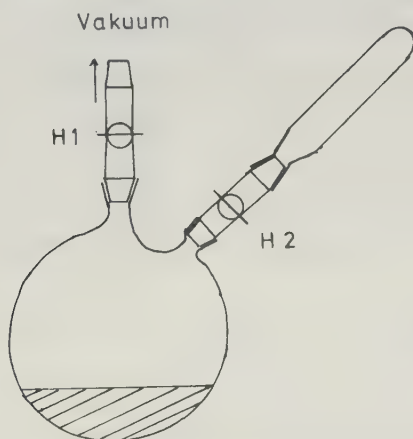


Abb. 5-1 Entgasungs- und Photolyseapparat ohne Kühlung

Das Belichtungsgut wird im Zweihalskolben eingefroren. Als Kühlmittel diente flüssiger Stickstoff. Dann wird bei geöffnetem H1 und H2 die ganze Anordnung evakuiert, zuerst mit einer Rotationspumpe (Vacuubrand RE 3) auf ca. 10^{-2} Torr und darauf mit einer Öldiffusionspumpe auf 10^{-5} Torr. Nun werden H1 und H2 geschlossen und die gefrorene Lösung aufgetaut. Dieser Einfrier-Abpump-Auftau-Kreislauf wird solange wiederholt, bis mit eingefrorenem Reaktionsgut beim Öffnen von H1 im Vakuumsystem kein Druckanstieg mehr feststellbar ist. Darauf wird H1 geschlossen, die Lösung aufgetaut und über H2 in das Photolysegefäß gedrückt.

5.2.2 Durchführung der Belichtungen

Als Strahlungsquelle wurde ein photochemischer Reaktor Rayonet RPR 100 nach Srinivasan-Griffin der Fa. Southern New England Ultraviolet Company verwendet. Der Reaktor enthält 16 kreisförmig angeordnete Quecksilberniederdrucklampen aus Vycor, die praktisch monochromatisches Licht der 253.7 nm-Resonanzlinie des Quecksilbers aussenden. Für Belichtungen bei 300 bzw. 350 nm wurden Lampen verwendet, deren Emissionsmaximum durch einen Fluoreszenzleuchtstoff im angegebenen Bereich liegt.

Die Reaktionsgefäße waren bei 254 nm-Belichtungen aus Quarz, bei 300 und 350 nm dagegen aus Pyrex gefertigt. Diese Glassorte diente gleichzeitig als Filter für den von den Lampen emittierten Strahlungsanteil unter 290 nm.

Der innere Durchmesser beträgt bei den runden Küvetten ohne Kühlung ca. 1 cm. Bei der Küvette mit Kühlfinger wurde die Schichtdicke zu 0.3 cm bestimmt.

Die Reaktionsgefäße wurden in der Mitte des Reaktors aufgehängt und bei geöffnetem Deckel bestrahlt. Durch einen kleinen Ventilator am Boden des Reaktors konnte die Temperatur der Belichtungslösung bei Küvetten ohne Kühlfinger auf 30-35°C gehalten werden.

5.2.3 Aufarbeitung der belichteten Proben

R-Methyl-p-tolylsulfoxid bei 300 nm

Für diese Belichtungen wurde eine runde Küvette aus Pyrexglas mit eingesetztem Kühlfinger, der von Leitungswasser durchflossen wurde, verwendet. Entgast wurde die Lösung in dem seitlich angebrachten Kolben.

Es wurden grundsätzlich 10 ml Lösung belichtet. Die Messung des Drehwertes der unbelichteten wie der belichteten Lösung wurde in 10 cm-Küvetten mit einem Zeiß-Polarimeter LEP 2 ausgeführt. Die optische Reinheit des Sulfoxids nach der Bestrahlung läßt sich sehr einfach aus dem Anfangsdrehwert α_0 und dem Drehwert nach der Belichtung α berechnen:

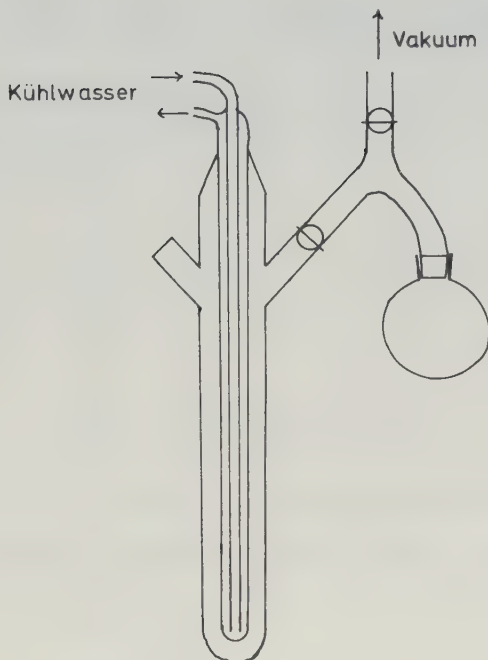


Abb. 5-2 Photolyseapparatur mit eingesetztem Kühlfinger

Die optische Reinheit einer chiralen Verbindung ist definiert als Überschuß eines Enantiomeren über den Antipoden. Sie kann direkt aus dem spezifischen Drehwert $[\alpha]$ der Probe berechnet werden, wenn der spezifische Drehwert $[\alpha]_0$ des reinen Antipoden bekannt ist (81)

$$\text{opt. Reinheit} = \frac{[\alpha]}{[\alpha]_0} \quad (5-9)$$

$$\text{Mit } [\alpha]_0 = \frac{\alpha_0}{c_0 \cdot d} \quad \text{und} \quad [\alpha] = \frac{\alpha}{c \cdot d}$$

kann die optische Reinheit direkt aus den am Polarimeter abgelesenen Drehwerten der unbelichteten (α_0) wie der belichteten Probe (α) bestimmt werden.

$$\text{opt. Reinheit} = \frac{\alpha \cdot c_0}{\alpha_0 \cdot c} \quad (5-9)$$

Der Anteil des Racemats am Gesamtmaterial kann dann daraus berechnet werden zu

$$\text{Rac.} = \left(1 - \frac{\alpha \cdot c_0}{\alpha_0 \cdot c} \right) \quad (5-10)$$

Da sich das Sulfoxid nicht zersetzt, kann hier $c = c_0$ gesetzt werden.

Der Umsatz U_{RS} des R- in das S-Sulfoxid ist gleich der halben Menge des gebildeten Racemats. In 10 ml Lösung gilt daher:

$$U_{RS} = \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_0} \right) \cdot [R] \cdot 10 \text{ mMol} \quad (5-11)$$

$[R]$ = Ausgangskonzentration des R-Sulfoxids (c_0) in mMol/ml

Da nicht unter Totalabsorption belichtet werden konnte, muß der Anteil der Strahlung, der vom Sulfoxid absorbiert wird, mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes berechnet werden.

$$I_{\text{abs.}} = I_0 \cdot k \quad \text{mit} \quad k = (1 - 10^{-\epsilon c d}) \quad (5-12)$$

ϵ = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient

c = Konzentration in Mol/l

d = Schichtdicke in cm

Für die Umsatz-Zeit-Kurve (Abb. 2-6) wurden die bei den verschiedenen Konzentrationen ermittelten Umsätze durch den entsprechenden k -Wert dividiert. Der Umsatz wird also auf Totalabsorption des Sulfoxids bezogen, so daß aus der Abb. 2-6 die Quantenausbeute direkt aus der Steigung der Geraden berechnet werden kann.

Tab. 5-1 Umsatz-Zeit-Abhängigkeit bei der Photolyse
von R-Methyl-p-tolylsulfoxid bei 300 nm

t min	[R] Mol/l	Rac. %	k	U/k 10 ⁻⁵ Mol
20	0.17	3	0.27	9.4
20	0.17	1	0.27	3
40	0.17	4	0.27	12.6
40	0.17	3	0.27	9.5
40	0.17	3.5	0.27	11
60	0.17	7	0.27	22
60	0.08	6	0.14	17
60	0.08	7	0.14	20
90	0.08	9	0.14	26
120	0.08	10	0.14	28
120	0.145	13	0.24	39

Srinivasan-Griffin-Reaktor; $\lambda_{\text{ex.}} = 300 \text{ nm}$; Reaktionsgefäß
aus Pyrex mit Kühlfinger; t = Reaktionszeit; [R] = Konzentration
des Sulfoxids; Rac. % = Racemisierung; $k = 1 \cdot 10^{-6} [\text{R}] d$;
 $\epsilon = 2.7 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$; d = 0.3 cm; U/k = korrigierter Umsatz

R-Methyl-p-tolylsulfoxid bei 254 nm

Die quantitative Bestimmung des hierbei entstehenden Gases wurde an einer in Abb. 4-3
schematisch gezeichneten Vakuumapparatur ausgeführt.

Arbeitsweise: Bei A wird die zu bestimmende Probe befestigt und eingefroren. Für
Methan kann als Kühlmittel flüssiger Stickstoff verwendet werden. Nachdem die ge-
samte Apparatur evakuiert ist, wird die Toeplerpumpe (Teil B) in Betrieb genommen.
Dieses Gerät ist im Prinzip eine Kolbenpumpe mit flüssigem Kolben und dient zur Be-
förderung von kleinen Gasmengen von A nach C. Über H_1 wird über ein Magnetventil
der untere Teil der Pumpe belüftet. Dadurch steigt das Quecksilber in den gasgefüllten
oberen Raum und drückt das Gas durch Rückschlagventil V_2 nach C. Sobald das Queck-

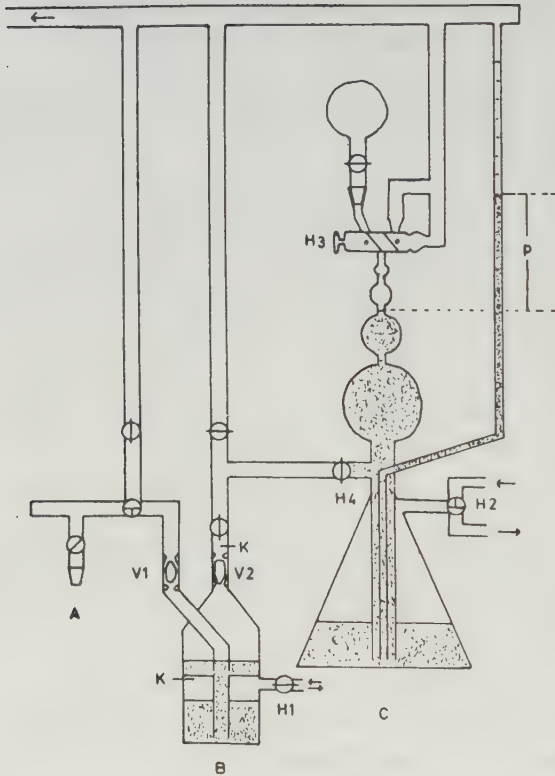


Abb. 5-3 Vakuumapparatur zur Bestimmung von Gasen

silber den oberen Kontakt K erreicht hat, wird automatisch über ein Relais die Belüftung geschlossen und statt dessen über ein weiteres Magnetventil eine Leybold Minipumpe an H_1 angeschlossen, die den belüfteten unteren Teil der Toeplerpumpe wieder evakuiert. Dadurch gelangt das Quecksilber in den unteren Teil der Pumpe zurück. Das Rückschlagventil V_2 verhindert, daß das nach C gepumpte Gas in die Toeplerpumpe zurückströmt. Hat das Quecksilber wieder den unteren Kontakt erreicht, beginnt der Pumpvorgang von Neuem.

Das Gas in der belichteten Probe wird durch mehrere Einfrier-Abpump-Auftau-Kreisläufe möglichst vollständig in die Meßapparatur C (Saunders-Taylor-App.) gepumpt. Diese besteht aus vier miteinander verbundenen Glaskugeln mit genau bekanntem Vo-

lumen. Zur Messung wird der Verbindungshahn H_4 geschlossen und der untere Teil der Apparatur über H_2 belüftet. Das Quecksilber läßt man bis zur Eichmarke einer Kugel hochsteigen und liest den zugehörigen Druck in mm Hg-Säule am kalibrierten Steigrohr ab. Dann öffnet man vorsichtig H_3 und läßt das Gas in den Vorratsbehälter strömen. Danach läßt man das Quecksilber bis H_3 hochsteigen und verschließt dann H_3 . Durch Evakuieren über H_2 bringt man dann das Quecksilber in den unteren Teil der Apparatur zurück.

Die Berechnung der Gasmenge in Mol erfolgt mit Hilfe der Allgemeinen Gasgleichung:

$$pV = n \cdot R \cdot T; \quad n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \quad (5-13)$$

Das Produkt aus dem Volumen V (in ml) und dem Druck p (in Torr) muß durch RT dividiert werden, das bei 20°C den Wert hat:

$$\begin{aligned} RT &= 0.08205 \frac{1 \text{ atm}}{\text{Mol} \cdot ^\circ\text{K}} \cdot 293^\circ\text{K} \\ &= 0.08205 \cdot \frac{1000 \text{ ml} \cdot 760 \text{ Torr}}{\text{Mol} \cdot ^\circ\text{K}} \\ &= 18.3 \cdot 10^6 \frac{\text{ml} \cdot \text{Torr}}{\text{Mol}} \end{aligned} \quad (5-14)$$

Die kleinste bestimmbare Gasmenge beträgt etwa $20 \text{ Torr ml} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ Mol}$.

Das Gas im Sammelkolben wurde massenspektrometrisch untersucht. Es enthielt neben etwas Luft ausschließlich Methan (Abb. 5-4).

Die Belichtungslösungen wurden direkt gaschromatographisch untersucht (siehe Kap. 4.4). Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten, Misch-identifizierung und NMR- und Massenspektren von durch präparative Gaschromatographie gewonnenen Proben.

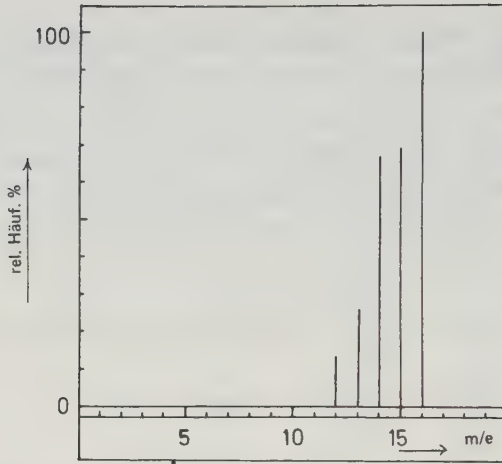


Abb. 5-4 Massenspektrum des gasförmigen Photolyseprodukts (70 eV)

Die quantitative Bestimmung der Belichtungsprodukte wurde ebenfalls gaschromatographisch ausgeführt. Zu jeder belichteten Lösung wurde eine genau abgewogene Menge Standard zugegeben. Für die Berechnung der Menge der analysierten Substanz wurde folgender Ansatz verwendet:

$$\frac{F_x}{F_{St.}} \cdot f_x = \frac{G_x}{G_{St.}} \quad (5-15)$$

Darin bedeutet:

- G_x Produktmenge in mg
- $G_{St.}$ Gewicht des zugewogenen Standards in mg
- F_x Peakfläche des Produkts
- $F_{St.}$ Peakfläche des Standards
- f_x Durch Eichmessung bestimmter Faktor

Die Peakflächen wurden nach der Näherung Höhe des Peaks · Breite in halber Höhe bestimmt.

Bei Peaks mit sehr kleiner Halbwertsbreite wurde die Näherung Gesamtretentionszeit · Peakhöhe angewandt.

Die gaschromatographischen Arbeitsbedingungen und die Korrekturfaktoren sind in Tab. 5-2 zusammengestellt.

Tab. 5-2 Bedingungen und Korrekturfaktoren für die gaschromatographische Analyse der Belichtungsprodukte von R-Methyl-p-tolylsulfoxid

Produkt	Säule	Temp. 1°C	Standard	Faktor
Toluol	G 1	RT	Äthylbenzol	1.0 ± 0.1
	GK 1	RT	Äthylbenzol	1.0 ± 0.1
p-Kresol	G 1	80	Äthylbenzol	2.0 ± 0.2
	GK 1	110	Fluoren	1.3 ± 0.2
	GK 1	110	Diäthylsulfon	1.9 ± 0.1
Methyl-p-tolylsulfid	G 1	80	Äthylbenzol	1.7 ± 0.2
	GK 1	110	Hexamethylbenzol	1.4 ± 0.1
Methyl-p-tolylsulfoxid	G 1	110	Hexamethylbenzol	2.0 ± 0.2
	GK 1	110	Fluoren	1.7 ± 0.2
Di-p-tolyl-disulfid	G 1	180	Methyl-p-tolyl-sulfoxid	1.0 ± 0.2
p-Methyl-biphenyl	G 1	165	Hexamethylbenzol	1.0 ± 0.1
Bicyclo-hexenyl	G 1	70	innere Eichung	-
Cyclohexenol	G 1	70	innere Eichung	-

Der Umsatz des R- in das S-Sulfoxid U_{RS} wurde auch bei 254 nm-Photolysen aus der Drehwertabnahme von belichteten Lösungen bestimmt. Allerdings muß hier berücksichtigt werden, daß auch durch das Verschwinden des Sulfoxids eine Drehwertabnahme bewirkt wird. Dies drückt sich in Gl. 5-10 dadurch aus, daß $c_0 > c$ ist.

Die Konzentration c des Sulfoxids nach der Belichtung kann direkt aus den auf den Standard bezogenen Flächenwerte der Sulfoxide im Gaschromatogramm vor (F_0) und nach (F) der Belichtung berechnet werden.

$$\frac{c}{c_o} = \frac{F}{F_o} \quad F = \frac{\text{gemessene Fläche des SO}}{\text{gemessene Fläche des Sta.}}$$

In Gl. 5-10 bzw. 5-11 eingesetzt ergibt sich für den Umsatz in 10 ml Lösung

$$U_{RS} = \frac{1}{2} \cdot \left(1 - \frac{\alpha F_o}{\alpha_o F} \right) \cdot [R] \cdot 10 \text{ mMol}$$

2.5.-Dimethyltetrahydrothiophen-1-oxid (DMTSO) bei 254 nm

Ermittlung der Umsatz-Zeit-Kurve von Isomer I (Abb. 3-2): 307.1 mg (2.322 mMol) DMTSO Isomer I und 162.7 mg (1.333 mMol) Diäthylsulfon wurden in 10 ml Acetonitril gelöst. Davon wurden 7 Proben zu je 0.5 μ l entnommen und gaschromatographiert. Die restliche Lösung wurde entgast (Kap. 4.2.1) und im photochemischen Reaktor RPR 100 belichtet. Nach 30 min wurde die Belichtung unterbrochen, das Reaktionsgefäß mit Stickstoff belüftet und zwei Proben von je 0.5 μ l zur Gaschromatographie entnommen. Dann wurde die Lösung wieder entgast und weiter belichtet.

Die gaschromatographische Analyse erfolgte hier mit der gepackten Säule G1 bei 110°C Ofentemperatur. Diese Säule war jedoch nicht sehr gut geeignet für die Analyse von DMTSO, da

1. die Sulfoxide auf ihr ein starkes Tailing zeigen
2. die Peaks sich teilweise überlappen
3. geringe Mengen eines Isomers nicht sicher erkannt und ausgewertet werden können.

Die Flächen der Peaks wurden mit einem elektronischen Digitalintegrator Varian 477 ausgewertet. In folgender Tabelle 5-3 sind jeweils die Flächenwerte der einzelnen Isomeren dividiert durch die Fläche des Standards angegeben. Wenn man annimmt, daß die einzelnen Isomeren den gleichen Faktor gegenüber dem Standard haben, kann die zu jedem Flächenwert gehörige Menge sehr leicht über einen Dreisatz aus der gesamten Anfangsmenge berechnet werden.

$$M_x = \frac{F_x}{F_o} M_o$$

F_x = Flächenwert des jeweiligen Isomer

F_o = Summe der Flächen aller Isomeren in der Ausgangslösung

M_x = gesuchte Menge in mMol

M_o = in 10 ml (= Volumen der belichteten Lösung)
eingewogene Menge an DMTSO in mMol

Tab. 5-3 Belichtung von DMTSO in Acetonitril bei 254 nm

Auf den Standard bezogene Flächenwerte der einzelnen Isomeren

Bel.-Zeit min	I	III/IV	II
0	2.349	0.112	0
0	2.354	0.052	0
0	2.395	0.081	0
0	2.365	0.081	0
0	2.343	0.091	0
0	2.355	0.084	0
0	2.334	0.092	0
$\bar{0}$	2.356 ± 0.02 (1 %)	0.085 ± 0.02 (20 %)	0
30	2.116	0.088	0.046
30	2.113	0.086	0.041
$\bar{30}$	2.11	0.09	0.04
60	1.968	0.105	0.048
60	1.960	0.099	0.038
$\bar{60}$	1.964	0.10	0.04
120	1.834	0.108	0.074
120	1.833	0.108	0.069
$\bar{120}$	1.83	0.11	0.07

Srinivasan-Griffin-Reaktor; 16 Hg-Niederdrucklampen 254 nm;

$c = 0.2322$ Mol/l; in 10 ml Acetonitril;

Gaschromatographie: Säule G1; 20 ml Stickstoff/min; 110°C;

Die Fehlergrenzen sind Näherungsstandardabweichungen

Bei späteren Belichtungen wurde die Aufarbeitung mit Glaskapillarsäulen durchgeführt. Auf einer 15 m langen Säule, die mit Polypropylenglykol beschichtet war, konnten die drei isomeren DMTSO bei 80°C Ofentemperatur vollständig getrennt werden. Die Auswertung der Peakflächen erfolgte auch hier mit dem Digitalintegrator Varian 477.

Tab. 5-4 Belichtung von DMTSO in Acetonitril bei 254 nm
Auf den Standard bezogene Flächenwerte der einzelnen
Isomeren

Bel.-Zeit min	I	III/IV	II
0	3.420	0.129	0.328
0	3.233	0.133	0.300
0	3.237	0.147	0.314
0	3.324	0.132	0.315
0	3.326	0.140	0.319
$\bar{0}$	3.31 ± 0.08 (2%)	0.136 ± 0.006 (5%)	0.315 ± 0.01 (3%)
60	2.963	0.145	0.303
60	2.961	0.148	0.326
60	3.030	0.132	0.310
60	2.988	0.139	0.311
60	2.993	0.123	0.306
$\bar{60}$	2.99 ± 0.03 (1%)	0.138 ± 0.01 (8%)	0.31 ± 0.01 (3%)

Srinivasan-Griffin-Reaktor; 16 Hg-Niederdrucklampen 254 nm; $c = 0.378$ Mol/l;
in 10 ml Acetonitril;

Gaschromatographie: Säule GK1 15 m; 1.1 at N_2 ; 80°C;

Die Fehlergrenzen sind Näherungsstandardabweichungen

Die Reproduzierbarkeit der Gaschromatogramme ist also mit Glaskapillarsäulen etwas besser als mit gepackten Säulen.

Bei sensibilisierten Photolysen von DMTSO wurde der Standard erst nach der Photolyse zugesetzt. Es wurden 5 ml der zu analysierenden Lösung mit einer Pipette abgenommen und mit genau 5 ml der Lösung des Standards vereinigt. Die Mischung wurde dann über GK1 gaschromatographiert. Die Auswertung der Peaks erfolgte hier nach der Näherungsmethode Höhe-Breite in halber Höhe.

Tab. 5-5 Benzolsensibilisierte Photolyse von DMTSO in Acetonitril bei 254 nm
Auf den Standard bezogene Flächenwerte der einzelnen Isomeren

Bel.-Zeit min	I	III/IV	II
0	0.054	1.405	0.270
0	0.059	1.264	0.246
0	0.059	1.299	0.264
0	0.057 ± 0.003 (5%)	1.32 ± 0.07 (5%)	0.260 ± 0.01 (5%)
67	0.064	1.129	0.267
67	0.075	1.161	0.286
67	0.075	1.063	0.268
67	0.071 ± 0.006 (9%)	1.12 ± 0.05 (5%)	0.27 ± 0.01 (5%)

Srinivasan-Griffin-Reaktor RPR 100; Hg-Niederdrucklampen 254 nm;

$c_{SO} = 0.2133 \text{ Mol/l}$; $c_{\text{Benzol}} = 0.005 \text{ Mol/l}$; in 10 ml Acetonitril;

Gaschromatographie: Säule GK1 15 m; 1.1 at N_2 ; 90°C ;

Die Fehlergrenzen sind Näherungsstandardabweichungen

Präparative Isolierung und Identifizierung der Produkte

Photolysen in größerem Maßstab wurden in einer Bestrahlungsapparatur der Fa. Gräntzel (Hg-Niederdrucklampen, Stickstoffspülung) oder in einem Srinivasan-Griffin-Reaktor RPR 208 (entgaste Lösung) ausgeführt.

Die leichter flüchtigen Produkte wurden durch Kugelrohrdestillation vom Rest abgetrennt. Der Destillationsrückstand wurde durch Dünnschicht- oder Säulenchromato-

graphie an Kieselgel aufgetrennt. Als Laufmittel diene Methylenchlorid oder Benzol. Unter diesen Bedingungen wandert das Sulfoxid nur sehr wenig, so daß die weniger polaren Verbindungen von diesem abgetrennt werden können. Das Sulfoxid selbst wird bei Zusatz von 10 % Methanol zum Laufmittel eluiert.

Die Fraktionen, von denen MS-, NMR- und IR-Spektren aufgenommen wurden, konnten durch Vergleich mit den Spektren der unabhängig synthetisierten Verbindungen identifiziert werden.

Methyl-p-tolylsulfid

Die Belichtungslösung wurde im Wasserstrahlvakuum eingeeengt und anschließend im Kugelrohr destilliert. Die Hauptmenge ging im Wasserstrahlvakuum bei einer Ölbadtemperatur von 100°C über. Nach Gaschromatogramm enthält diese Fraktion fast ausschließlich das Sulfid.

NMR-Spektrum: Singulett $\delta = 2.32$ und 2.46 ppm

Multiplett $\delta = 6.9 - 7.3$ ppm

Vergleichsspektrum $\delta = 2.31$ und 2.45 ppm

Massenspektrum: 140 (6 %), 139 (11), 138 (100), 137 (11), 123 (27), 122 (8),
121 (8), 119 (8), 105 (8), 91 (42), 86 (23), 84 (35).

Di-p-tolyldisulfid und p-Tolyl-p-toluolthiolsulfonat

Der Destillationsrückstand wurde an Kieselgel mit Methylenchlorid chromatographiert. Als Erstes wird das Disulfid eluiert, dann folgt das Thiolsulfonat.

NMR-Spektrum: Di-p-tolyldisulfid Singulett $\delta = 2.30$ ppm

Multiplett $\delta = 7 - 7.5$ ppm

Vergleichsspektrum Singulett $\delta = 2.27$ ppm

NMR-Spektrum: p-Tolyl-p-toluolthiolsulfonat

Singulett $\delta = 2.38$ und 2.42 ppm

Multiplett $\delta = 7.1 - 7.6$ ppm

Vergleichsspektrum Singulett $\delta = 2.37$ und 2.42 ppm

Multiplett $\delta = 7.1 - 7.6$ ppm

Methyl-p-tolylsulfoxid

Diese Verbindung kann nur mit polaren Lösungsmitteln eluiert werden.

NMR-Spektrum δ = 2.41 und 2.69 ppm

δ = 7.2 - 7.6 ppm

p-Kresol

Die Belichtungslösung wurde zweimal mit wenig verdünnter Natronlauge geschüttelt. Nach dem Ansäuern des Extrakts wurde dieser wieder mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen der Methylenchloridphase über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel abgedampft. Es blieb ein Gemisch aus p-Kresol und Methyl-p-tolylsulfoxid zurück.

NMR-Spektrum p-Kresol δ = 2.25 ppm

Vergleichsspektrum δ = 2.25 ppm

5-Methylbenzothiophen-2.3-dicarbonsäuredimethylester

Es wurden drei Ansätze von 5.2 mMol (809 mg) Methyl-p-tolylsulfoxid und 5.2 mMol (764 mg) Acetyldicarbonsäuredimethylester in 75 ml Acetonitril entgast und in einem Srinivasan-Griffin-Reaktor RPR 208 44 Stunden bei 254 nm belichtet. Die Ansätze wurden dann vereinigt, das Acetonitril abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel dünnenschichtchromatographiert (Laufmittel Benzol getrocknet). Die dritte Zone von der Lösungsmittelfront an gerechnet wurde gesammelt und mit Aceton eluiert. Es fiel eine farblose kristalline Verbindung aus, die aus Äther umkristallisiert wurde.

Ausb. 720 mg (2.7 mMol; 17 %)

Schmp. 89-90°C

NMR-Spektrum = 2.52 (3H); 4.03 (3H); 4.11 (3H);

7-8 ppm (3H)

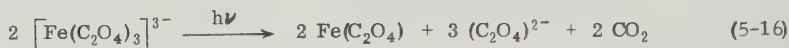
Elementaranalyse

$C_{13}H_{12}O_4S$	%	C	H	S
ber.		59.08	4.58	12.13
gef.		59.34	4.62	12.16

Die Stellung der Methylgruppe kann aus dem Vergleich mit den Spektren der isomeren Verbindungen abgeleitet werden (82).

5.3 Aktinometrie

Der Quantenstrom I_0 vor der Photolysezelle, der zur Berechnung von Quantenausbeuten benötigt wird, wurde mit einem Eisenoxalataktinometer nach PARKER und HATCHARD bestimmt (83). Dem Aktinometer liegt folgende Reaktion zugrunde:



Die Quantenausbeute der Eisen-(II)-bildung wird in (83) zu 1.24 angegeben (zwischen 254 nm und 300 nm wellenlängenunabhängig). Die Eisen-(II)-ionen werden kolorimetrisch als Phenanthrolinkomplex bestimmt.

Zunächst werden folgende Lösungen hergestellt:

- A Eisen-(II)-sulfat in 0.1n Schwefelsäure
 $c = 5.03 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$
- B 1.10-Phenanthrolin in Wasser (0.1 %)
 $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$
- C Acetatpuffer: 45.4 g $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und 180 ml
1n Schwefelsäure auf 500 ml Lösung
- D 1n Schwefelsäure: 51.1 g konz. Schwefelsäure (96 %)
auf 1 l Lösung
- E 1.5m Kaliumoxalat: 20.7 g (0.112 Mol) $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{F}$
auf 75 ml Wasser
- F 1.5m Eisen(III)-chlorid: 10.2 g (0.0375 Mol)
 $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ auf 25 ml Wasser
- G Aktinometerlösung: 148.78 mg (0.3 mMol) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
und 5 ml Lösung D werden mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt
($c = 0.006 \text{ Mol/l}$)

Darstellung von Kaliumeisen-(III)-oxalat

Drei Teile Lösung E und ein Teil Lösung F werden unter starkem Rühren vereinigt. Das sich langsam abscheidende grüne Produkt wird dreimal aus Wasser umkristallisiert. Das UV-Spektrum der Verbindung zeigt einen stetigen Anstieg der Extinktion ab 455 nm. Der molare Extinktionskoeffizient beträgt bei 300 nm $\epsilon = 2730 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$ und bei 254 nm $\epsilon = 4370 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$.

Eichkurve für den roten Eisen-(II)-phenanthrolinkomplex in Wasser

In einer Reihe von 11 Meßkolben (25 ml) werden 0, 0,5, 1,0 5,0 ml Lösung A mit 5 ml Lösung B und 10 ml Lösung C versetzt und mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt. Nach einstündigem Stehen werden die Lösungen gegen die Lösung ohne Eisen-(II)-ion in einem Spektralphotometer (Zeiß PMQ II) bei 510 nm vermessen.

Folgende Eichkurve wurde erhalten:

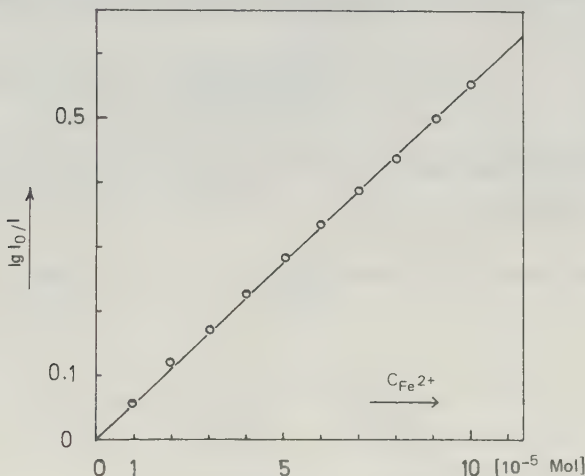


Abb. 5-5 Eichkurve für Eisen-(II)-Phenanthrolinkomplex
Zeiß PMQ II 510 nm 0.5 cm Schichtdicke

Der aus der Steigung der Geraden ($m = 5.54 \cdot 10^3$) berechnete Extinktionskoeffizient beträgt $\epsilon = 1.11 \cdot 10^4 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm}$.

Durchführung der Actinometerbelichtungen

Das Actinometer wurde unter den gleichen Bedingungen und in den gleichen Belichtungsapparaturen wie die Sulfoxide belichtet. Vor der Belichtung wurden die Actinometerlösungen entgast. Diese Operation muß in einem abgedunkelten Raum ausgeführt werden, weil das Actinometer sich schon mit Tageslicht umsetzt.

Es wurden jeweils 10 ml (V_1) Actinometerlösung G 40 bis 60 Sekunden belichtet. Die Lampen des Reaktors wurden ca. eine halbe Stunde vorher eingeschaltet.

Mit einer Pipette wurden der belichteten Lösung V_2 ml entnommen und in einen Meßkolben mit V_3 ml gebracht. Dazu wurden 10 ml Lösung B und 5 ml ($= V_1/2$) Lösung C gegeben und die Mischung auf V_3 mit Wasser aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. In der gleichen Weise wurde eine Probe mit unbelichteter Actinometerlösung angesetzt. Nach einer Stunde wurde die Extinktion der belichteten Probe gegen die unbelichtete Probe bei 510 nm gemessen.

Die Anzahl der Eisen-(II)-ionen läßt sich nach folgender Formel berechnen:

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{(\lg I_0/I) \cdot V_3 \cdot V_1}{\epsilon \cdot l \cdot V_2} \quad (5-17)$$

ϵ = molarer Extinktionskoeffizient des Eisenphenanthrolinkomplexes

l = Küvettenlänge in cm

Die Intensität des Lichtes vor der Photolysezelle kann man aus folgender Formel berechnen:

$$I_0 = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{\Phi_{\text{Fe}^{2+}} \cdot t \cdot (1 - 10^{-\epsilon \cdot c \cdot d})} \quad (5-18)$$

$\Phi_{\text{Fe}^{2+}}$ = Quantenausbeute der Fe^{2+} -Bildung (= 1.24)

t = Belichtungszeit

ϵ = molare Extinktion

c = Konzentration (Mol/l)

d = Weglänge des Lichts im Belichtungsgefäß

} der Eisen-(III)-oxalatlösung

Die Bestimmung des Quantenstroms wurde zwischen den Photolysen der Sulfoxide ausgeführt. Die Emission der Lampen veränderte sich im Laufe der Zeit nur wenig. Es wurden deshalb für die Berechnung der Quantenausbeuten folgende gemittelte Werte eingesetzt:

300 nm: Pyrexküvette mit Kühlfinger $I_0 = 1.33 \cdot 10^{19}$ qu/min

Pyrexküvette ohne Kühlung $I_0 = 8.23 \cdot 10^{18}$ qu/min

Quarzküvette ohne Kühlung $I_0 = 1.57 \cdot 10^{19}$ qu/min

254 nm: Quarzküvette ohne Kühlung $I_0 = 2.15 \cdot 10^{19}$ qu/min

5.4 Gaschromatographische Arbeitstechnik

Die Trennung und Analyse der Sulfoxide und der Belichtungsprodukte gestaltete sich anfangs sehr schwierig, da vor allem die Sulfoxide sich bei den Arbeitstemperaturen von ca. 120°C an den Oberflächen der Metallsäulen zersetzen und deshalb keine auswertbaren Chromatogramme erhalten werden konnten. Eine verwertbare Analyse wird nur auf Glassäulen mit sehr inaktivem Trägermaterial erhalten, das mit maximal 5% stationärer Phase belegt ist oder auf Glaskapillarsäulen.

5.4.1 Herstellung einer gepackten Glassäule

Das Belegen des Säulenfüllmaterials wurde in folgender Apparatur durchgeführt.

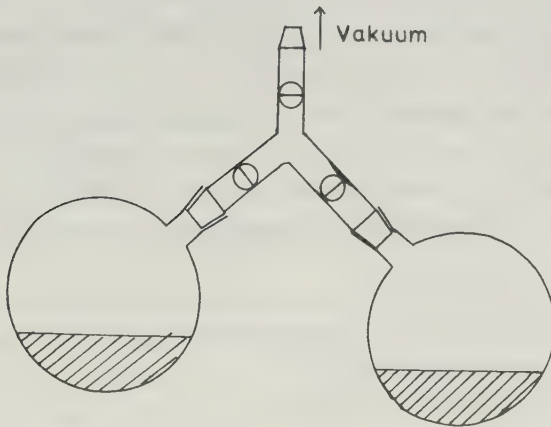


Abb. 5-6 Apparatur zum Belegen von Trägermaterial

In den linken Kolben werden 5 g Trägermaterial (Varaport 30 80/100 mesh oder Chromosorb P 80/100 mesh), in den rechten Kolben 165 mg (3 Gew.-%) der Trennflüssigkeit in 30 ml Chloroform gegeben. Das Chloroform wurde zuvor durch Filtration über basischem Aluminiumoxid gereinigt.

Die Lösung und das Trägermaterial werden dann an der Vakuumapparatur entgast, die auch zur Vorbereitung der Belichtungsproben diente (Kap. 4.2.1). Danach wird die Lösung der Trennflüssigkeit unter Vakuum auf das Trägermaterial gegeben und dann

die Apparatur mit Stickstoff belüftet.

Der Kolben mit dem Trägermaterial wird an einem Rotationsverdampfer befestigt. Mit einem Glasrohr wird ein sanfter Stickstoffstrom über die Flüssigkeitsoberfläche geleitet, so daß das Lösungsmittel bei sich drehendem Rotationsverdampfer langsam bei Raumtemperatur verdunstet. Die letzten Lösungsmittelreste werden im Wasserstrahlvakuum entfernt.

Ein ca. 2 m langes Glasrohr (1/8 Zoll Außendurchmesser, 2 mm Innendurchmesser) wird vom Glasbläser zu einer Spirale mit 8 cm Durchmesser gebogen und in den Gaschromatographen (Varian 1440) eingepaßt. Der Säulenanfang sollte direkt hinter der Einspritzmembrane liegen, so daß die Probe direkt auf die Säule aufgebracht werden kann. Das Säulenende sollte zur Vermeidung von Totvolumen direkt unter dem Detektor enden.

Füllen der Säule mit belegtem Trägermaterial: Das Säulenende wird mit einem Glaswollepropf verschlossen und an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Das Trägermaterial wird nun vom Säulenanfang her in die Säule gesaugt. Durch Klopfen wird eine möglichst dichte und homogene Packung des Trägermaterials erreicht. Der Säulenanfang wird ebenfalls mit Glaswolle verschlossen. Nach Ausheizen der Säule bis zur von der Trennflüssigkeit abhängigen Maximaltemperatur ist diese betriebsbereit.

Folgende Säulen wurden hergestellt:

- G1 3 % Silikon OV 17 (Phenylmethylsilikon) auf
Varaport 30 (80/100 mesh)
- G2 3 % Silikon XE 60 (Cyanophenylsilikon) auf
Varaport 30
- G3 20 % Polypropylenglykol auf Chromosorb P
(80/100 mesh)
- G4 5 % Polyglykol 20 M auf Chromosorb P

Die so hergestellten gepackten Säulen waren alle nur für die Analyse der Belichtungen von Methyl-p-tolylsulfoxid geeignet. Die cyclischen aliphatischen Sulfoxide zeigen auf den weniger polaren Säulen G1 und G2 ein starkes Tailing, während auf den polaren Säulen G3 oder G4 bei höheren Temperaturen (120°C) die Trennung der isomeren DMTSO nicht vollständig ist, bei tiefen Temperaturen dagegen die Retentionszeit sehr groß wird.

Die gasdichte Befestigung der gepackten Säulen an den 1/8 Zoll Swagelok-Anschlüssen des Gaschromatographen erfolgt am besten mit einem Silikongummiring, der bis 250°C temperaturbeständig sein und genau auf das Glasrohr passen muß.

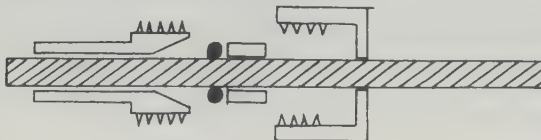


Abb. 5-7 Befestigung von Glassäulen 1/8 Zoll an 1/8 Zoll Swagelok-Anschlüssen

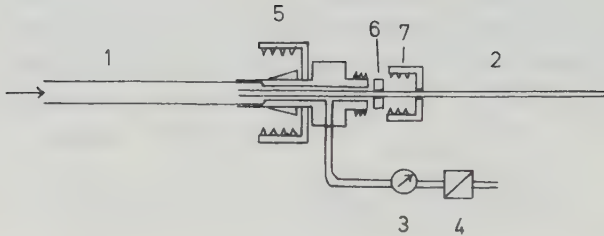
Die Gummidichtung wird durch einen dahinter befindlichen Metallzylinder in den konischen Swagelok-Anschluß gedrückt. Gehalten wird die ganze Anordnung von einer 3/8 Zoll Überwurfmutter.

Ein Teflon- oder Graphitkonus als Dichtung sind nicht geeignet, weil von diesen das Glasrohr sehr leicht abgedrückt wird.

5.4.2 Einbau und Betrieb einer Glaskapillarsäule

Die Belichtung von DMTSO konnte befriedigend nur auf einer Glaskapillarsäule (Innendurchmesser 0.25 mm) belegt mit Polypropylenglykol analysiert werden. Die Säule (GK1) wurde uns freundlicherweise von Herrn Dr. G. Schomburg Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim/Ruhr überlassen.

Für Kapillarsäulen ist die normalerweise dosierte Probenmenge viel zu hoch. Diese muß deshalb nach der Dosierung geteilt werden. Dazu wurde folgender einfache All-glasströmungsteiler aufgebaut.



- | | |
|-----------------------------|-------------------------------|
| 1 = Verdampferrohr aus Glas | 5 = 1/8-Zoll-Swagelokanschluß |
| 2 = Glaskapillare | 6 = Silikongummidichtung |
| 3 = Manometer | 7 = Überwurfmutter |
| 4 = Nadelventil | |

Abb. 5-8 Allglasströmungsteiler für Glaskapillarsäulen

Die Glaskapillare, die spiralförmig gewunden ist, wird mit einem Bunsenbrenner an beiden Enden gerade gebogen und mit einem Ende in den Strömungsteiler eingeführt. Der Säulenanfang muß unbedingt in das Glasverdampferrohr hineinragen. Am Säulenende wird ein Nachbeschleuniger zur Verringerung des effektiven Totvolumens angeordnet, der im Prinzip wie der Strömungsteiler aufgebaut ist.

Folgende Parameter wurden für die Trennungen eingestellt:

Säulenvordruck 1.1 at Stickstoff

Die Strömung durch die Kapillare beträgt dann etwa 3 ml/min. Die Strömung über das Nadelventil des Strömungsteilers wird auf 200 bis 300 ml/min eingestellt. Die Nachbeschleunigung wird so eingestellt, daß der Flammenionisationsdetektor die für seinen Betrieb optimale Stickstoffmenge erhält.

5.4.3 Mischidentifizierung und Nachweisgrenzen

Die Mischidentifizierung wurde auf G1 und GK1 durchgeführt. Dazu wird der Lösung jeweils ein Drittel der vorhandenen Menge der in Frage stehenden Substanz zugemischt. Wenn auf beiden Säulen dadurch der Peak um den entsprechenden Betrag größer wurde, ohne daß sich die Peakform veränderte (keine Schulter Verbreiterung etc.), wurde dies als Nachweis für die entsprechende Substanz angesehen.

Als Nachweisgrenze wurde 1/10 der kleinsten bestimmten Menge angenommen, da diese im Gaschromatogramm immer noch gut zu erkennen gewesen wäre.

Der Ausschluß von Methanol wurde auf G1 und GK1 bei Raumtemperatur ausgeführt. In Cyclohexan oder Acetonitril ist der Ausschluß nur schwierig zu führen, da bereits im reinen Lösungsmittel Substanzen vorhanden sind, die im Chromatogramm nahe an der Stelle des Methanols erscheinen. Beim Zumischen von Methanol kann jedoch gezeigt werden, daß im Chromatogramm ein zusätzlicher Peak vorhanden ist.

In Decalin liegen die Verhältnisse günstiger, da hier keine leichtflüchtigen Verunreinigungen im Lösungsmittel sind. $0.5 \mu\text{l}$ ($\sim 0.4 \text{ mg}$) Methanol wurden zu 10 ml einer beleuchteten Lösung in Decalin zugegeben. Das Methanol erscheint im Chromatogramm als zusätzlicher Peak. 1/10 dieser Menge wäre aber sicher noch zu erkennen gewesen. Wenn man diese Menge als Nachweisgrenze ansetzt, erhält man als Grenzkonzentration $\sim 10^{-7} \text{ Mol/ml}$.

5.4.4 Präparative Gaschromatographie

Die Trennung von Produktgemischen aus Photolysen und von DMTSO in die Isomeren wurde an einem Gaschromatographen 116 E von Perkin-Elmer ausgeführt. Dieses Gerät arbeitet mit Wasserstoff als Trägergas und mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Die besten Ergebnisse wurden mit einer 1/4-Zoll Glassäule erzielt, die mit 20 % Carbowax 20 M oder 20 % Polypropylenglykol auf Chromosorb P gefüllt war

Es wurde je Trennung 10 bis $20 \mu\text{l}$ Substanz auf die Säule gegeben. Die Ofentemperatur lag etwa bei 130°C . Sobald die gewünschte Substanz vom Schreiber registriert wurde, wurde ein U-förmiges Glasrohr am Gasauslaß des Gaschromatographen befestigt und so das Trägergas durch das gekühlte Glasrohr geleitet. Die gewünschte Substanz schied sich darin ab. Die Ausbeute pro Trennzyklus betrug drei bis vier Milligramm.

Alle Versuche, die Trennung von DMTSO automatisiert auf einem APG 402 von Hupe und Busch durchzuführen, schlugen fehl. Der Hauptgrund ist hier in der Zersetzung der Sulfoxide an den heißen Metalloberflächen der Verbindungsleitungen zu suchen. Ein Umbau auf ein Allglassystem war indessen aus technischen Gründen nicht möglich.

5.5 Physikalische Messungen

Schmelzpunkte wurden in einem mit einer Gasflamme beheizten Metallblock bestimmt. Sie sind nicht korrigiert.

Infra-Rot-Spektren wurden mit einem NaCl-Spektrometer 137 der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen. Festsubstanzen wurden als KBr-Preßlinge, Flüssigkeiten als Film zwischen NaCl-Platten gemessen.

UV-Spektren wurden mit einem Zweistrahlphotometer DMR 10 von Zeiß oder mit einem Photometer PMQ II aufgenommen.

Die Fluoreszenzlösung wurde in einem Spektralfluorometer ZFM 4 C von Zeiß gemessen. Dieses Gerät arbeitet mit zwei Monochromatoren. In einem 5 ml Meßkolben wurde jeweils auf einer analytischen Waage das Sulfoxid eingewogen. Dann wurde mit Sensibilisatorlösung bis zur Marke aufgefüllt. Der Erregermonochromator wurde auf das Maximum der ersten Absorptionsbande, der Empfängermonochromator dagegen auf das Emissionsmaximum des Sensibilisators eingestellt. Das Fluoreszenzlicht wurde senkrecht zur einfallenden Strahlung beobachtet. Der Quotient Φ_f^0 / Φ_f wurde direkt aus dem Verhältnis der am Empfänger abgelesenen Ausschläge in Skalenteilen bestimmt.

$$\frac{\Phi_f^0}{\Phi_f} = \frac{\text{Ausschlag (reine Sensibilisatorlösung)}}{\text{Ausschlag (Sens.-lösung + Sulfoxid)}}$$

Literatur

- 1 K. Mislow
Rec.Chem.Progr. 28, 217 (1967)
- 2 D.R. Rayner, A.J. Gordon und K. Mislow
J.Amer.Chem.Soc. 90, 4854 (1968)
- 3 K. Mislow, J.T. Melillo und A.L. Ternay Jr.
J.Amer.Chem.Soc. 86, 1452 (1964)
- 4 C.R. Johnson und D. McCants Jr.
J.Amer.Chem.Soc. 87, 1109 (1965)
- 5 K. Mislow, M. Axelrod D.R. Rayner, L.M. Coyne,
H. Gotthard und G.S. Hammond
J.Amer.Chem.Soc. 87, 4958 (1965)
- 6 G.S. Hammond, H. Gotthard, L.M. Coyne, M. Axelrod,
D.R. Rayner und K. Mislow
J.Amer.Chem.Soc. 87, 4959 (1965)
- 7 R. Cooke und G S. Hammond
J.Amer.Chem.Soc. 92, 2739 (1970)
- 8 M. Kishi und T. Komeno
Tetrahedron Letters 1971, 2641
- 9 C. Ganter und J.F. Moser
Helv.Chim.Acta 54, 2228 (1971)
- 10 H.U. Stracke
Diss. Ruhr-Univ. Bochum 1971
- 11 K. Gollnick und H.U. Stracke
Tetrahedron Letters 1971, 203
- 12 K. Gollnick und H.U. Stracke
Tetrahedron Lett. 1971, 207
- 13 K. Gollnick und H.U. Stracke
Pure Appl Chem. 33, 217 (1973)
- 14 J.R. Shelton und K.E. Davis
Int.J.Sulfur Chem. 8, 217 (1973)
- 15 A.G. Schultz und R.H. Schlessinger
Tetrahedron Lett. 1973, 4787

- 16 R.A. Archer und B.S. Kitchel
J.Amer.Chem.Soc. 88, 3462 (1966)
- 17 F. Steffen Privatmitteilung
Diss. Univ. München in Vorbereitung
- 18 A.G. Schultz und R.H. Schlessinger
Chem.Comm. 1970, 1294
- 19 K. Mislow, M.M. Green, P. Laur, J.T. Melillo,
T. Simmons und A.L. Ternay Jr.
J.Amer.Chem.Soc. 87, 1958 (1965)
- 20 U. de la Camp und H. Hope
Acta Crystall. B 26, 846 (1970)
- 21 H. Mackle und P.A.G. O'Hare
Trans. Faraday Soc. 57, 2119 (1961)
- 22 P. Potzinger, H.U. Stracke, W. Küpper und K. Gollnick
Z.Naturforsch. 30a, 340 (1975)
- 23 D.R. Rayner, A.J. Gordon und K. Mislow
J.Amer.Chem.Soc. 90, 4854 (1968)
- 24 G. Schroll und S.O. Lawesson in
Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry
Hrsg. A. Senning Vol. 2, Chapt. 17
Marcel Dekker Inc. New York 1972
- 25 A. Mangini, M. Palotti, M. Tiecco, A. Dondoni
und P. Vivarelli
Int.J.Sulfur Chem. A 1972, 69
- 26 H. Bock und B. Solouki
Chem.Ber. 107, 2299 (1974)
- 27 A. Rank und J G. Czizmadia
Can.J.Chem. 46, 1205 (1968)
- 28 Th. Förster
Fluoreszenz Organischer Verbindungen
Vandenhöck & Ruprecht Göttingen 1951
- 29 H.F. Herbrandson, R.T. Dickerson und J. Weinstein
J.Amer.Chem.Soc. 78, 2576 (1956)

- 30 J.P. Lorand
Progress Inorg.Chem. 17 II, 207 (1972)
- 31 J.P. Lorand, R.W. Grant, P.A. Samuel, E.M. O'Connel und J. Zaro
Tetrahedron Letters 1969, 4087
- 32 H.M. Walborsky und J.C. Chen
J.Amer.Chem.Soc. 89, 5499 (1967)
- 33 F.D. Greene, M.A. Berwick und J.C. Stowell
J.Amer.Chem.Soc. 92, 867 (1970)
- 34 L.M. Stephenson und G.S. Hammond
Angew.Chem. 81, 279 (1969)
- 35 L.M. Stephenson, D.G. Whitten und G.S. Hammond in
Proc.Conf.Radiation Chem. and Photochem., Newcastle
upon Tyne, 1967, S. 35, Taylor and Francis London
- 36 G.N. Taylor und G.S. Hammond
J.Amer.Chem.Soc. 94, 3684 (1972)
- 37 G.S. Hammond, J. Saltiel, A.A. Lamola, N.J. Turro,
J.S. Bradshaw, D.O. Cowan, R.C. Connsell, V. Vogt und C. Dalton
J.Amer.Chem.Soc. 86, 3197 (1964)
- 38 E.I. Heiba und R.M. Dessau
J.Org.Chem. 32, 3837 (1967)
- 39 M.J. Perkins in J.K. Kochi
Free Radikals Vol. II; J. Wiley & Sons, New York 1973
- 40 C. Walling
Free Radikals in Solution J. Wiley & Sons, New York 1957
- 41 S.L. Murov
Handbook of Photochemistry M. Dekker Inc. New York 1973
- 42 A.F. Trotman-Dickenson und G.S. Milne
Tables of Bimolekular Gas Reaktions
NSRDS- NBS 9
US Gov. Print.Off. Washington 1967
- 43 J.A. Kerr in J.K. Kochi
Free Radikals Vol. I J. Wiley & Sons New York 1973
- 44 J.L. Kice in J.K. Kochi
Free Radikals Vol. II J. Wiley & Sons New York 1973

- 45 J.L. Kice und N.E. Pawlowski
J.Amer.Chem.Soc. 86, 4898 (1964)
- 46 P. Koch, E. Cuiffarin und A. Fava
J.Amer.Chem.Soc. 92, 5971 (1970)
- 47 E.S. Huyser und B. Giddings
J.Org.Chem. 27, 3391 (1962)
- 48 E.S. Huyser, H. Schinke und R.L. Burnham
J.Org.Chem. 28, 2141 (1963)
- 49 Y. Schaafsma, A.F. Bickel und E.C. Koogman
Tetrahedron 10, 76 (1960)
- 50 E. Block
Quart.Rep.Sulfur Chem. 4, 237 (1969)
- 51 U. Schmidt, A. Müller und K. Markau
Ber. 97, 405 (1964)
- 52 C.T. Chen und S.J. Yan
Tetrahedron Letters 1969, 3855
- 53 G.M. Gurria und G.H. Posner
J.Org.Chem. 38, 2419 (1973)
- 54 R. Criegee, H. Pilz und H. Flygare
Ber. 72, 1799 (1939)
- 55 H.N. Stephens
J.Amer.Chem.Soc. 58, 219 (1936)
- 56 G.O. Schenck, K.G. Kinkel und H.J. Mertens
Ann. 584, 125 (1953)
- 57 K. Gollnick
Adv.Photochem. 6, 1 (1968)
- 58 S. Fries Privatmitteilung
Diss. Univ. München in Vorbereitung
- 59 A.M. Koulkes-Pujo, F. Barat, J.C. Mialocq und J. Sutton
J.Photochem. 2, 439 (1974)
- 60 K. Mislow
Rec.Chem.Progr. 28, 217 (1967) S. 228
- 61 P.M. Froelich und H.A. Morrison
J.Amer.Chem.Soc. 96, 332 (1974)

- 62 J.D. Hinchon
Practical Statistics for Chemical Research
Methuen & Co. London 1969
- 63 E. Heilbronner und H. Bock
Das HMO-Modell und seine Anwendung I
Verlag Chemie Weinheim 1968
- 64 K. Sandros
Acta.Chem.Scand. 18, 2355 (1964)
- 65 J.G. Calvert und J.N. Pitts
Photochemistry J. Wiley & Sons New York 1966
- 66 A. Beckett und G. Porter
Trans. Farad.Soc. 59, 2038, 2051 (1963)
- 67 H.H. Jaffé und M. Orchin
Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy
J. Wiley & Sons New York 1962
- 68 E.V. Whitehead, R.A. Dean und F.A. Fidler
J.Amer.Chem.Soc. 73, 3632 (1951)
- 69 N. Kornblum und J.H. Eicher
J.Amer.Chem.Soc. 71, 2259 (1949)
- 70 C.R. Johnson, H. Diefenbach, J.E. Keiser und J.C. Sharp
Tetrahedron 25, 5649 (1969)
- 71 J.J. Rigau, C.C. Bacon und C.R. Johnson
J.Org.Chem. 35, 3655 (1970)
- 72 W. Amann und G. Kresze
Tetrahedron Letters 1968, 4909
- 73 T. Ledaal
Tetrahedron Letters 1968, 1683
- 74 H.F. Herbrandson und R.T. Dickerson
J.Amer.Chem.Soc. 81, 4102 (1959)
- 75 M. Axelrod, P. Bickart, J. Jacobus, M.M. Green und K. Mislow
J.Amer.Chem.Soc. 90, 4835 (1968)
- 76 U. Folli, D. Iarossi, F. Montanari und G. Torre
J.Chem.Soc. C 1968, 1317

- 77 S. Fried und R.D. Kleene
J.Amer.Chem.Soc. 63, 2691 (1941)
- 78 R. Stroh und W. Hahn in Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie
5/3 S. 765 G. Thieme Verlag Stuttgart 1962
- 79 G. Barbieri, M. Cinquini, S. Colonna und F. Montanari
J.Chem.Soc. C 1968, 659
- 80 H.J. Lucas und E.R. Kennedy in Org.Synth. Coll. Vol. III, 482
J. Wiley & Sons New York 1964
- 81 E. Eliel Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen
Verlag Chemie Weinheim/Bergstr. 1966
- 82 H. Hilk Privatmitteilung
Diss. Univ. München in Vorbereitung
- 83 C.A. Parker und C.G. Hatchard
Proc.Roy.Soc. A 235, 518 (1956)

Lebenslauf

Hans Jürgen Braun

5. Aug. 1944	geboren in Ottobeuren, Krs. Memmingen als erstes Kind des Fotomeisters Johann Braun und dessen Ehefrau Gerda geb. Schmitt
Sept. 1950 bis Juli 1955	Besuch der Volksschule in Ottobeuren
Sept. 1955 bis Juli 1964	Besuch der Oberrealschule in Memmingen
Juni 1964	Reifeprüfung und Erlangung der Hochschulreife
Nov. 1964 bis Okt. 1971	Chemiestudium an der Universität München
Okt. 1967	Diplomvorprüfung
Febr. 1970	Diplomhauptprüfung
April 1970 bis Sept. 1971	Anfertigung der Diplomarbeit
Okt. 1971 bis Dez. 1975	Anfertigung der vorliegenden Dissertation beide unter Leitung von Herrn Prof. K. Gollnick am Institut für Organische Chemie der Universität München
Mai 1970 bis Dez. 1971	studentische Hilfskraft bei der Betreuung von Medizinstudenten im Chemischen Praktikum
Jan. 1972 bis Mai 1972	wissenschaftliche Hilfskraft
seit Juni 1972	Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten

